

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie électrochimique**

**Par**

**MAGHRAOUI Nadjah**

**THÈME**

**Préparation de nouveaux matériaux d'électrodes par des films de polymères organiques contenant des catalyseurs de type complexes de métaux de transition bases de Schiff et autres-leur utilisation dans les réactions d'oxydation ou de réduction.**

**Soutenue le ...../...../..... devant le Jury:**

<b>FOUDIA Malika</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS</b>	<b>Présidente</b>
<b>AGGOUN Djouhra</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS</b>	<b>Directrice de thèse</b>
<b>OUENNOUGHI Yasmina</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS</b>	<b>Co-directrice de thèse</b>
<b>AYACHE Riad</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. BBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>BENDIA Sabrina</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. Constantine</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>FAID Hayette</b>	<b>M.C.A.</b>	<b>Univ. BBA</b>	<b>Examinatrice</b>

---

## ***TABLE DES MATIERES***

---

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **CHAPITRE 1: INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
--------------------------------	----------

<b>I.2. LES LIGANDS TYPE BASE DE SCHIFF.....</b>	<b>5</b>
--	----------

<b>I.2.1. Généralités .....</b>	<b>5</b>
---------------------------------	----------

<b>I.2.2. Structure symétrique et non symétriques des bases de Schiff .....</b>	<b>8</b>
---	----------

<b>I.3. LES COMPLEXES BASE DE SCHIFF .....</b>	<b>10</b>
--	-----------

<b>I.3.1. Les complexes bases de Schiff tétradentate .....</b>	<b>11</b>
--	-----------

<b>I.3.1.1. Exemples de complexes de vanadium à base d'un ligand tétradentate .....</b>	<b>11</b>
---	-----------

<b>I.3.1.2. Exemples de complexes de fer à base d'un ligand tetradentate .....</b>	<b>13</b>
--	-----------

<b>I.3.2. Les complexes bases de Schiff bidentates .....</b>	<b>15</b>
--	-----------

<b>I.3.2.1. Exemples de complexes d'oxovanadium à base d'un ligand bidenté.....</b>	<b>15</b>
---	-----------

<b>I.3.2.2. Exemples de complexes de fer à base d'un ligand bidenté.....</b>	<b>18</b>
--	-----------

<b>I.4. APPLICATION DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF.....</b>	<b>20</b>
---	-----------

<b>I.4.1. Applications en biologie .....</b>	<b>20</b>
--	-----------

<b>I.4.2. Applications en catalyse .....</b>	<b>24</b>
--	-----------

<b>I.4.2.1. Oxydation des alcools .....</b>	<b>25</b>
---	-----------

<b>I.4.2.2. Epoxydation des oléfines .....</b>	<b>26</b>
--	-----------

<b>I.4.2.3. Catalyse hétérogène .....</b>	<b>27</b>
---	-----------

<b>I.4.3. Applications en électro-catalyse .....</b>	<b>29</b>
--	-----------

<b>I.4.3.1. Modèle cytochrome P-450 dans l'électro-catalyse .....</b>	<b>29</b>
---	-----------

<b>I.4.3.2. Electro-catalyse homogène .....</b>	<b>34</b>
---	-----------

<b>I.4.3.3. Electro-catalyse hétérogène .....</b>	<b>36</b>
---	-----------

<b>I.5. CONCLUSION .....</b>	<b>40</b>
------------------------------	-----------

## **CHAPITRE 2: COMPLEXES DE COORDINATION DE FER ET D'OXOVANADIUM : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION**

<b>II.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>44</b>
<b>II.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES</b> .....	<b>44</b>
<b>II.2.1. Synthèse du ligand tétradentate et ses deux complexes de Fe et d'VO</b> .....	<b>45</b>
<b>II.2.1.1. Synthèse du ligand H<sub>2</sub>L</b> .....	<b>45</b>
<b>II.2.1.2. Synthèse des complexes Fe(II)L et VO(IV)L</b> .....	<b>46</b>
<b>II.2.2. Synthèse du ligand bidentate et ses deux complexes de Fer et d'Oxovanadium</b> .....	<b>47</b>
<b>II.2.2.1. Synthèse du ligand HL</b> .....	<b>47</b>
<b>II.2.2.2. Synthèse des complexes Fe(II)-2L et VO(IV)-2L</b> .....	<b>47</b>
<b>II.3. CARACTÉRISATION ET IDENTIFICATION DES COMPOSES SYNTHÉTISÉS</b> .....	<b>48</b>
<b>II.3.1. Propriétés physicochimiques</b> .....	<b>48</b>
<b>II.3.2. Les propriétés spectroscopiques des complexes tétradentés Fe (II)L et VO(IV)L</b> .....	<b>50</b>
<b>II.3.3. Les propriétés spectroscopiques des complexes Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub></b> .....	<b>58</b>
<b>II.3.4. Les propriétés thermiques</b> .....	<b>62</b>
<b>II.3.4.1. Caractérisation thermique des complexe VO(IV)L et Fe(II)L</b> .....	<b>63</b>
<b>II.3.4.2. Caractérisation thermique des complexe VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub></b> ... ..	<b>68</b>
<b>II.3.5. Etude cinétique de la dégradation des complexes tétradentés</b> .....	<b>72</b>
<b>II.4. CONCLUSION</b> .....	<b>79</b>

## **CHAPITRE 3: COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE**

<b>III.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>82</b>
<b>III.2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF TETRADENTATE</b> .....	<b>83</b>

<b>III.2.1.</b> Etude électrochimique du complexe d'oxovanadium VO(IV)L.....	83
<b>III.2.1.1.</b> Comportement électrochimique dans le DMSO .....	83
<b>III.2.1.2.</b> Comportement électrochimique dans le DCM .....	87
<b>III.2.1.3.</b> Comportement électrochimique dans le DMF.....	91
<b>III.2.1.4.</b> Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN).....	93
<b>III.2.2.</b> Etude électrochimique de Fe(II)L.....	95
<b>III.2.2.1.</b> Comportement électrochimique du complexe Fe (II)L dans le DMSO.....	95
<b>III.2.2.2.</b> Comportement électrochimique du complexe Fe (II)L dans le DMF.....	98

### **III.3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF BIS-BIDENTATE..... 100**

<b>III.3.1.</b> Etude électrochimique du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> .....	101
<b>III.3.1.1.</b> Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN) .....	101
<b>III.3.1.2.</b> Comportement électrochimique dans le DMF.....	103
<b>III.3.1.3.</b> Comportement électrochimique du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> dans le DMSO.....	104
<b>III.3.2.</b> Etude électrochimique du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> .....	105
<b>III.3.2.1.</b> Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN).....	105
<b>III.3.2.2.</b> Comportement électrochimique dans le DMSO... ..	108
<b>III.3.2.3.</b> Comportement électrochimique dans le DMF.....	109

### **III.4. CONCLUSION... ..113**

## **CHAPITRE 4: COMPLEXES DE COORDINATION DE FER ET D'OXOVANADIUM : APPLICATIONS**

### **IV.1. INTRODUCTION.....115**

### **IV.2. APPLICATION EN CATALYSE ELECTROCHIMIQUE.....115**

<b>IV.2.1.</b> Approche sur les électrodes modifiées.....	115
<b>IV.2.2.</b> Elaboration d'électrode modifiée par le complexe d'oxovanadium (VO(IV)L).....	116
<b>IV.2.3.</b> Elaboration d'électrode modifiée par le complexe d'oxovanadium (VO(IV)L <sub>2</sub> ).....	118

### **IV.3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ELECTRODES**

<b>MODIFIEES PAR VO(IV)L ET VO(IV)L<sub>2</sub>.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.3.1. Comportement électrochimique d'électrode CV modifiée (CVM) par VO(IV)L .....</b>	<b>120</b>
<b>IV.3.1.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels d'oxydoréductions du complexe .....</b>	<b>121</b>
<b>IV.3.1.2. Effet de la vitesse de balayage sur le courant .....</b>	<b>124</b>
<b>IV.3.2. Comportement électrochimique d'électrode Pt modifiée (PtM) par VO(IV)L<sub>2</sub>.....</b>	<b>126</b>
<b>IV.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels d'oxydoréductions.....</b>	<b>128</b>
<b>IV.3.2.2. Effet de la vitesse de balayage sur le courant .....</b>	<b>130</b>
<b>IV.4. OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DES NITRITES.....</b>	<b>132</b>
<b>IV.4.1. Oxydation électrocatalytique des nitrites sur électrode CV modifiée par VO(IV)L.....</b>	<b>132</b>
<b>IV.4.2. Oxydation électrocatalytique des nitrites sur électrode Pt modifiée (PtM) par VO(IV)L<sub>2</sub>.</b>	<b>135</b>
<b>IV.5. APPLICATION BIOLOGIQUE : L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE .....</b>	<b>138</b>
<b>IV.5.1. Les radicaux libres .....</b>	<b>138</b>
<b>IV.5.2. Le stress oxydant.....</b>	<b>139</b>
<b>IV.5.3. Les antioxydants .....</b>	<b>139</b>
<b>IV.5.4. Etude de pouvoir antioxydant .....</b>	<b>140</b>
<b>IV.5.4.1. Méthode du radical libre DPPH•.....</b>	<b>140</b>
<b>IV.5.4.2. Résultats de l'étude du pouvoir antioxydant des composées H<sub>2</sub>L, VO(IV)L, Fe(II)L</b>	<b>142</b>
<b>IV.5.4.3. Résultats de l'étude du pouvoir antioxydant des complexes VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub>.....</b>	<b>145</b>
<b>IV.6. CONCLUSION .....</b>	<b>147</b>

**ANNEXE: METHODES D'ANALYSE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

---

## ***SOMMAIRE DES SCHEMAS, DES FIGURES ET DES TABLEAUX***

---

### **A. Liste des schémas**

Schéma N°	Nom de schéma	Page N°
<b>CHAPITRE 1</b>		
<b>Schéma I.1</b>	Réaction de formation d'une base de Schiff [6].	<b>5</b>
<b>Schéma I.2</b>	Réaction de formation d'un ligand monodentate [13].	<b>5</b>
<b>Schéma I.3</b>	Réaction de synthèse des complexes Salen.	<b>11</b>
<b>Schéma I.4</b>	Complexes de Fer(III) tétradentates synthétisés par Bhattacharjee [30].	<b>13</b>
<b>Schéma I.5</b>	Schéma de synthèse du ligand bidenté (a) et structure proposée du complexe (M = VO) [33].	<b>16</b>
<b>Schéma I.6</b>	Synthèse d'un ligand HL et son complexe d'oxovanadium [34].	<b>16</b>
<b>Schéma I.7</b>	Chemin de complexation de Mn(II), Ni(II) et VO(IV) par un ligand bidenté [35].	<b>18</b>
<b>Schéma I.8</b>	Synthèse des complexes à base de ligands bidentés de Raj K. Dubey [36].	<b>19</b>
<b>Schéma I.9</b>	Synthèse des complexes Cis et Trans.	<b>20</b>
<b>Schéma I.10</b>	Synthèse de ligand base de Schiff dérivée du salicylaldéhyde et le 2,4-dinitrophénylhydrazine [41].	<b>23</b>
<b>Schéma I.11</b>	Mécanisme d'oxydation de cyclooctène.	<b>27</b>
<b>Schéma I.12</b>	Synthèse du Molybdène fonctionnalisé par Moreno <i>et al.</i> [44].	<b>28</b>
<b>Schéma I.13</b>	Mécanisme d'époxydation de 1-octene.	<b>29</b>
<b>Schéma I.14</b>	Cycle catalytique simplifié de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire et cytochrome P-450 ou ses modèles synthétiques [47,48].	<b>30</b>
<b>Schéma I.15</b>	Synthèse des complexes de Ruthénium [50].	<b>33</b>
<b>Schéma I.16</b>	Cycle catalytique proposée pour l'oxydation des hydrocarbures ou l'époxydation des oléfines pour les complexes de Ruthénium [50].	<b>34</b>

<b>Schéma I.17</b>	Synthèse des complexes de Chromes.	<b>39</b>
<b>CHAPITRE 2</b>		
<b>Schéma II.1</b>	Chemin réactionnel de synthèse du ligand H <sub>2</sub> L.	<b>45</b>
<b>Schéma II.2</b>	Séquence réactionnelle de la préparation des deux complexes VO(IV)L et Fe(II)L.	<b>46</b>
<b>Schéma II.3</b>	Chemin réactionnel de la synthèse du ligand bidenté HL.	<b>47</b>
<b>Schéma II.4</b>	Synthèse des complexes bidentés Fe(II)-2L et VO(IV)-2L.	<b>48</b>
<b>Schéma II.5</b>	Schéma des principales fragmentations du complexe VO(IV)L.	<b>56</b>
<b>Schéma II.6</b>	Fragmentation du complexe de fer Fe(II)L.	<b>57</b>
<b>CHAPITRE 4</b>		
<b>Schéma IV.1</b>	Réduction du DPPH• en DPPH.	<b>141</b>

## B. Liste des figures

<b>Figures N°</b>	<b>Nom de figure</b>	<b>Page N°</b>
<b>CHAPITRE 1</b>		
<b>Figure I.1</b>	Exemples de structure des ligands base de Schiff bidentés avec des sites donneurs : (a) NN [14], (b) NO [15].	<b>6</b>
<b>Figure I.2</b>	Exemples de ligands base de Schiff tridentates [16].	<b>6</b>
<b>Figure I.3</b>	Exemples de ligands base de Schiff tétradentate.	<b>7</b>
<b>Figure I.4</b>	Exemple de ligands pentadentés [17].	<b>7</b>
<b>Figure I.5</b>	Exemples de complexes base de Schiff symétriques [18].	<b>8</b>
<b>Figure I.6</b>	Exemple de structures base de Schiff non symétriques [20].	<b>9</b>
<b>Figure I.7</b>	Structure générale des demi unités et des ligands tétradentates non symétriques [21].	<b>10</b>
<b>Figure I.8</b>	Complexes d'oxovanadium de structures type salen [28].	<b>12</b>
<b>Figure I.9</b>	Voltammogrammes cycliques de : (a) VO(AcAc) <sub>2</sub> , (b) 5,5'-(t-Bu) VO salen, (c) 5,5'-(Cl) VO salen dans ACN et TBAP 0,1M à une vitesse de balayage 100 mV/s [28].	<b>12</b>

<b>Figure I.10</b>	Complexe d'oxovanadium de structures type salen avec une longue chaîne alkoxy [29].	<b>13</b>
<b>Figure I.11</b>	Courbe de voltammétrie cyclique du système Fe(III)/Fe(II) [30].	<b>14</b>
<b>Figure I.12</b>	Structures des complexes Fe(III) synthétisés par Keskiöglü.	<b>15</b>
<b>Figure I.13</b>	Présentation ORTEP du complexe d'oxovanadium bidenté [34].	<b>17</b>
<b>Figure I.14</b>	Structures de ligands bidentés de Raj K. Dubey [36].	<b>19</b>
<b>Figure I.15</b>	Complexes d'oxovanadium Choban <i>et al</i> [39].	<b>21</b>
<b>Figure I.16</b>	Structures des complexes d'oxovanadium de Ghorbani.	<b>22</b>
<b>Figure I.17</b>	Optimisation géométrique des deux complexes d'oxovanadium de Ghorbani [40].	<b>23</b>
<b>Figure I.18</b>	Structures des complexes synthétisés [41].	<b>24</b>
<b>Figure I.19</b>	Complexes de Ruthénium élaboré par Bhowon <i>et al.</i> [42].	<b>25</b>
<b>Figure I.20</b>	Structure générale des complexes Rayat [43].	<b>26</b>
<b>Figure I.21</b>	Protoporphyrine IX [45].	<b>30</b>
<b>Figure I.22</b>	Ligands tétradentates synthétisés par A. Ourari [49].	<b>31</b>
<b>Figure I.23</b>	Variation du courant cathodique en fonction de $v^{1/2}$ de : Fe(III)CIL1 (a), Fe(III)CIL2 (b), et Co(II)L2 (c).	<b>32</b>
<b>Figure I.24</b>	Propriétés électrocatalytiques du complexe de Ru(III)CIL3 $10^{-3}$ M dans CH <sub>3</sub> CN en présence de 1-méthylimidazole à une vitesse de 100mV/s.	<b>34</b>
<b>Figure I.25</b>	Représentation ORTEP du complexe de cuivre de Benramdane <i>et al.</i> [51].	<b>35</b>
<b>Figure I.26</b>	Présentation ORTEP du complexe de cuivre [52].	<b>36</b>
<b>Figure I.27</b>	Film de Poly-[Cu(L)(Py)(2Cl <sup>-</sup> )] obtenu sur carbone vitreux GC de complexe de Cu(L)(Py)(2Cl <sup>-</sup> ) par balayage de potentiel de 0.0 to +1.2 (A) de 0 à -1.8 V/SCE (B) à une vitesse de balayage de 100 mV s <sup>-1</sup> .	<b>37</b>
<b>Figure I.28</b>	Voltammogramme cyclique de poly-[Cu(L)(Py)(2Cl <sup>-</sup> )] : (A) à une vitesse de balayage de 100 mVs <sup>-1</sup> avec différentes	<b>37</b>

	concentrations of 1,4-dibromobutane ; (B) enregistré avec 3 $\mu$ M solutions de 1,4-dibromobutane a différentes vitesses de balayage.	
<b>Figure I.29</b>	Voltammétrie linéaire de l'électrode de carbone vitreux et la variation du courant de pic d'oxydation avec des concentrations en cystéine (de 0 à 3.0 mM (de <b>a</b> à <b>g</b> , respectivement) à une vitesse de balayage de 20 mVs <sup>-1</sup> .	<b>38</b>
<b>Figure I.30</b>	Voltammogrammes cycliques de (a) électrode CV. Seule, (b) [CrL <sub>1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /CV, (c) [CrL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /CV, (d) [CrL <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /CV, (e) [CrL <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /CV et (f) [CrL <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> /CV en présence de 10 <sup>-4</sup> M Catéchol à une vitesse de balayage de 50 mV s <sup>-1</sup> [55].	<b>40</b>
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Figure II.1</b>	Spectre UV-visible du complexe de fer Fe(II)L (10 <sup>-5</sup> M) dans le DMSO.	<b>50</b>
<b>Figure II.2</b>	Spectre UV-visible du complexe d'oxovanadium VO(IV)L (10 <sup>-5</sup> M) dans le DMSO.	<b>51</b>
<b>Figure II.3</b>	Spectre IR du complexe d'oxovanadium VO(IV)L.	<b>53</b>
<b>Figure II.4</b>	Spectre IR du complexe de fer Fe(II).	<b>54</b>
<b>Figure II.5</b>	Spectre de masse du complexe d'oxovanadium VO(IV)L.	<b>55</b>
<b>Figure II.6</b>	Spectre de masse du complexe de fer Fe(II)L.	<b>57</b>
<b>Figure II.7</b>	Spectre UV du complexe d'oxovanadium VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>59</b>
<b>Figure II.8</b>	Spectre UV du complexe de fer bidenté.	<b>59</b>
<b>Figure II.9</b>	Spectre infrarouge du complexe de vanadium bidenté.	<b>61</b>
<b>Figure II.10</b>	Spectre infrarouge du complexe de fer bidenté.	<b>61</b>
<b>Figure II.11</b>	Courbe thermogravimétrique ATG du complexe VO(IV)L.	<b>64</b>
<b>Figure II.12</b>	Courbe d'analyse thermique différentielle ATD du complexe VO(IV)L.	<b>64</b>
<b>Figure II.13</b>	Courbe thermogravimétrique ATG du complexe Fe(II)L.	<b>67</b>

<b>Figure II.14</b>	Courbe d'analyse thermique différentielle ATD du complexe Fe(II)L.	<b>67</b>
<b>Figure II.15</b>	Courbe thermogravimétrique du complexe d'oxovanadium VO(IV)L <sub>2</sub> à une vitesse de chauffe de 15 °C.	<b>69</b>
<b>Figure II.16</b>	Thermogramme différentiel du complexe d'oxovanadium VO(IV)L <sub>2</sub> à une vitesse de chauffe de 15 °C.	<b>70</b>
<b>Figure II.17</b>	Courbe d'analyse thermogravimétrique ATG du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>71</b>
<b>Figure II.18</b>	Courbe d'analyse thermique ATD du complexes Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>71</b>
<b>Figure II.19</b>	Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C. min <sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.	<b>74</b>
<b>Figure II.20</b>	Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C. min <sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.	<b>74</b>
<b>Figure II.21</b>	Droites de Kissinger du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe de : 5, 10,15, et 20 °C.min <sup>-1</sup> .	<b>75</b>
<b>Figure II.22</b>	Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe de fer tétradentate Fe(II)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.	<b>76</b>
<b>Figure II.23</b>	Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) du complexe de fer tétradentate Fe(II)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C.min <sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.	<b>77</b>
<b>Figure II.24</b>	Droites de Kissinger du complexe de fer tétradentate à différentes vitesses de chauffe de : 5, 10,15, et 20 °C.min <sup>-1</sup> .	<b>78</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Figure III.1</b>	Structure chimique du complexe de VO(IV)L.	<b>83</b>
<b>Figure III.2</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L (10 <sup>-3</sup> M) enregistré dans une solution DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1200 et +1200 mV/ECS, à v = 100 mV/s.	<b>84</b>

<b>Figure III.3</b>	(A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam = 3mm), entre 0 et +600 mV/ECS, à $v=100$ mV/s ; (B) Même conditions à des vitesses de balayage allant de 100 à 500 mV/s.	<b>85</b>
<b>Figure III.4</b>	Courants de pic anodique et cathodique du complexe VO(IV)L dans le DMSO.	<b>86</b>
<b>Figure III.5</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1500 et +1500 mV/ECS, à des vitesses de balayage allant de 100 mV/s.	<b>88</b>
<b>Figure III.6</b>	(A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution DCM contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à des vitesses de balayage allant de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.	<b>89</b>
<b>Figure III.7</b>	Courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du complexe VO(IV)L enregistré dans le dichlorométhane CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	<b>91</b>
<b>Figure III.8</b>	(A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution de DMF contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à des vitesses de de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.	<b>92</b>
<b>Figure III.9</b>	(A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à une vitesse de de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.	<b>94</b>
<b>Figure III.10</b>	Structure chimique du complexe de Fe(II)L.	<b>95</b>
<b>Figure III.11</b>	(A) Voltampérogramme du complexe Fe(II)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution de DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1100 mV et -	<b>96</b>

	200 mV/ECS, à une vitesse de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.	
<b>Figure III.12</b>	Tracé du courant de pic anodique en fonction de $v^{1/2}$ .	<b>97</b>
<b>Figure III.13</b>	Voltammogramme du complexe Fe(II)L ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution de DMF contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1000 mV et -200 mV/ECS, à une vitesse de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.	<b>99</b>
<b>Figure III.14</b>	Structure chimique du complexe de VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>101</b>
<b>Figure III.15</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution d'ACN contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de Pt, entre -2.2 V et 1.6/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.	<b>101</b>
<b>Figure III.16</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution d'ACN contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de Pt, entre 0 V et 1V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s ; (B) à différent vitesses de balayage.	<b>102</b>
<b>Figure III.17</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution DMF contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de CV entre -2,5 et 1,5 V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.	<b>104</b>
<b>Figure III.18</b>	Voltammogramme du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution DMSO contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de CV entre -1 et 1V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.	<b>105</b>
<b>Figure III.19</b>	Structure chimique du complexe de Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>105</b>
<b>Figure III.20</b>	Voltammogramme du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution d'acétonitrile (ACN) contenant 0,1 M TBAP sur électrode de pt (Diam=10mm), entre -2.5 V et -1.5V/ECS, à une vitesses de 100 mV/s.	<b>106</b>
<b>Figure III.21</b>	Voltammogramme du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ M) enregistré dans une solution D'acétonitrile ACN contenant 0,1 M TBAP sur électrode de pt (Diam=10mm), entre -0.6 V et +0.6V/ECS, à une vitesses de 100 à 500 mV/s.	<b>107</b>

<b>Figure III.22</b>	Voltammogramme du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> M) enregistré dans une solution de DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de CV, entre -1.5 V et 1V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.	<b>108</b>
<b>Figure III.23</b>	Voltammogrammes du complexe de Fe(II)L <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> M) enregistrés dans une solution DMSO contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de CV entre -200 et +400 mV/ECS, à des vitesses de balayage allant de 50 à 400 mV/s.	<b>109</b>
<b>Figure III.24</b>	Voltammogramme du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> M) enregistré dans une solution DMF contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode CV (Diam=3mm), entre -1200 et +800 mV/ECS, avec une vitesse de balayage de 75 mV/s.	<b>110</b>
<b>Figure III.25</b>	Voltammogrammes du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> M) enregistrés dans une solution DMF contenant 0,1 M LiClO <sub>4</sub> sur électrode de CV (Diam=3mm), entre -1200 et +800 mV/ECS, avec une vitesse de balayage allant de 100 à 500 mV/s.	<b>111</b>
<b>Figure III.26</b>	(A) Evolution des courants anodiques I <sub>pc</sub> du complexe de Fe(II)L <sub>2</sub> en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le DMF ; (B) Evolution du potentiel des pic de réduction en fonction du log v.	<b>112</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Quelques structures des dérivés métalloporphérines (M = Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(III), Fe(III) [4].	<b>116</b>
<b>Figure IV.2</b>	Voltammogrammes cycliques montrent l'électropolymérisation du complexe VO(IV)L 10 <sup>-3</sup> M dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 0.1 M de TBAP sur une électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage 50 mV/s dans le domaine de potentiel de : (a) de +1.5 à -2.0 V/ ECS, (b) de 0.0 à -2.5 V/ ECS.	<b>117</b>
<b>Figure IV.3</b>	Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée : Superposition du 2ème et 10ème cycle de balayage du complexe VO(IV)L à une vitesse de 50 mV/s.	<b>118</b>
<b>Figure IV.4</b>	Voltammogrammes cycliques montrent l'électropolymérisation du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M dans l'acétonitrile (ACN) + 0.1 M	<b>119</b>

	de LiClO <sub>4</sub> sur une électrode de platine à une vitesse de balayage 50 mV/S dans un domaine de potentiel de : (a)-0.5 à 1.2 V/ECS, (b) -1.8 à 1 V/ECS.	
<b>Figure IV.5</b>	Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée : Superposition du 2ème et 10ème cycle de balayage du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> à une vitesse de 50 mV/s.	<b>120</b>
<b>Figure IV.6</b>	Voltammogramme cyclique de l'électrode modifié par le complexe d'oxovanadium VO(IV)L dans une solution de KCl 0.1 M et pH= 3,2 après le transfert des électrodes dans une solution exempte du monomère.	<b>121</b>
<b>Figure IV.7</b>	Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée par film obtenu par électropolymérisation du complexe de vanadium VO(IV)L avec des vitesses de balayage ; 20, 30, 40, 80 et 100 mV/s dans une solution de KCl 0.1 M et pH =3.2.	<b>122</b>
<b>Figure IV.8</b>	Tracé du potentiel des pics anodiques (E <sub>pa</sub> ) et des pics cathodiques (E <sub>pc</sub> ) en fonction de log v de l'électrode de carbone vitreux modifiée (CVM).	<b>123</b>
<b>Figure IV.9</b>	Tracés des courants de pic d'oxydation (I <sub>pa</sub> ) et de réduction (I <sub>pc</sub> ) de l'électrode modifiée (CVM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	<b>124</b>
<b>Figure IV.10</b>	Tracés des courants des pics d'oxydation (I <sub>pa</sub> ) et des pics de réduction (I <sub>pc</sub> ) de l'électrode modifiée (CVM) en fonction de la vitesse de balayage.	<b>125</b>
<b>Figure IV.11</b>	Voltammogramme cyclique de l'électrode de pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L <sub>2</sub> en présence de LiClO <sub>4</sub> 0,1M. après le transfert dans une solution d'acétonitrile exempte du monomère.	<b>126</b>
<b>Figure IV.12</b>	Voltammogramme cyclique de l'électrode de pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L <sub>2</sub> dans une solution de KCl 0,1M à pH=3,2 à une vitesse de balayage de 50 mV/s. dans une solution exempte du monomère.	<b>127</b>
<b>Figure IV.13</b>	Voltammogramme cyclique de l'électrode de pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L <sub>2</sub> dans une solution de KCl 0,1M à pH=3,2 à des vitesses de balayage 25,50,75 et 200 mV/s.	<b>128</b>

<b>Figure IV.14</b>	Tracé du potentiel des pics anodique (Epa) et des pics cathodiques (Epc) en fonction de log (v) de l'électrode de platine modifiée (PtM) par VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>130</b>
<b>Figure IV.15</b>	Tracés des courants de pic d'oxydation (Ipa) et de réduction (Ipc) de l'électrode modifiée (PtM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	<b>131</b>
<b>Figure IV.16</b>	Tracés des courants de pic d'oxydation (Ipa) et de réduction (Ipc) de l'électrode modifiée (PtM) en fonction de la vitesse de balayage.	<b>132</b>
<b>Figure IV.17</b>	Voltammogrammes cycliques enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s	<b>133</b>
<b>Figure IV.18</b>	Oxydation des nitrites sur une électrode carbone vitreux modifiée (CVM) par le complexe VO(IV)L à des concentrations 1,2,3 et mM à une vitesse de balayage de 100 m.	<b>134</b>
<b>Figure IV.19</b>	Tracé du courant de pic catalytique en fonction de [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] pour CVM par VO(IV)L.	<b>135</b>
<b>Figure IV.20</b>	Voltammogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV/s.	<b>136</b>
<b>Figure IV.21</b>	Oxydation des nitrites sur une électrode de platine modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L <sub>2</sub> à des concentrations 1,2,3 et 4 mM à une vitesse de balayage de 50 mV/s.	<b>137</b>
<b>Figure IV.22</b>	Tracé du courant catalytique Ip en fonction de [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] pour PtM par VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>138</b>
<b>Figure IV.23</b>	Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration du ligand H <sub>2</sub> L.	<b>142</b>
<b>Figure IV.24</b>	Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de VO(IV)L.	<b>143</b>
<b>Figure IV.25</b>	Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration du complexe Fe(II)L.	<b>144</b>
<b>Figure IV.26</b>	Valeurs IC <sub>50</sub> des composés H <sub>2</sub> L, Fe(II)L et VO(IV)L.	<b>145</b>
<b>Figure IV.27</b>	Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de Vit.C, Fe(II)L <sub>2</sub> et VO(IV)L <sub>2</sub>	<b>145</b>
<b>Figure IV.28</b>	Valeurs IC <sub>50</sub> des composés Vit. C, Fe(II)L <sub>2</sub> et VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>146</b>

## C. Liste des tableaux

Tableaux N°	Nom du tableau	Page N°
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>Tableau II.1</b>	Propriétés physicochimique des complexes VO(IV)L et Fe(II)L.	<b>49</b>
<b>Tableau II.2</b>	Valeurs des bandes d'absorption des composés H <sub>2</sub> L, VO(IV)L et Fe(II)L.	<b>52</b>
<b>Tableau II.3</b>	Principales bandes de vibration IR caractéristiques correspondantes aux composés H <sub>2</sub> L, VO(IV) L et Fe(II) L.	<b>54</b>
<b>Tableau II.4</b>	Résultats spectroscopie de masse pour H <sub>2</sub> L, Fe(II)L et VO(IV)L.	<b>58</b>
<b>Tableau II.5</b>	Valeurs des bandes d'absorption des complexes VO(IV)L <sub>2</sub> et Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>60</b>
<b>Tableau II.6</b>	Principales bandes caractéristique du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> et Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>62</b>
<b>Tableau II.7</b>	Différentes pertes de masse du complexe VO(IV)L à une vitesse de chauffe de 10 °C.	<b>65</b>
<b>Tableau II.8</b>	Différentes pertes de masse du complexe Fe(II)L à une vitesse de chauffe de 10 °C.	<b>68</b>
<b>Tableau II.9</b>	Différentes pertes de masse du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> .	<b>70</b>
<b>Tableau II.10</b>	Différentes pertes de masse du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> .	<b>72</b>
<b>Tableau II.11</b>	Paramètre de Kissinger du complexe VO(IV)L.	<b>76</b>
<b>Tableau II.12</b>	Paramètres cinétiques tirés par la méthode de Kissinger du complexe Fe(II)L.	<b>79</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>Tableau III.1</b>	Paramètre électrochimique du complexe VO(IV)L dans de le DMSO.	<b>87</b>
<b>Tableau III.2</b>	Paramètres électrochimiques du complexe VO(IV)L dans de le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .	<b>91</b>

<b>Tableau III.3</b>	Paramètres électrochimiques du complexe VO(IV)L dans le DMF.	<b>93</b>
<b>Tableau III.4</b>	Paramètres électrochimiques du complexe Fe(II)L dans le DMSO.	<b>98</b>
<b>Tableau III.5</b>	Paramètres électrochimique du complexe Fe(II)L dans le DMF.	<b>100</b>
<b>Tableaux III.6</b>	Paramètres électrochimiques du système V(IV)/V(V) du complexe VO(IV)L <sub>2</sub> dans l'ACN.	<b>103</b>
<b>Tableaux III.7</b>	Paramètres électrochimiques du complexe Fe(II)L <sub>2</sub> dans l'ACN.	<b>108</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètres électrochimiques de l'électrode modifiée (CVM) en milieu 0.1 KCl, pH =3.2.	<b>122</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres électrochimiques de l'électrode PtM a différentes vitesses de balayages	<b>129</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Potentiel et courant catalytique a différentes concentrations des nitrites.	<b>134</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Valeur de I <sub>p</sub> catalytique à différentes concentrations de [NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ].	<b>137</b>

---

## **LES ABREVIATIONS**

---

**ABTS:** Acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique).

**ACN :** Acétonitrile.

**ADN :** Acide désoxyribonucléique.

**ATD :** Analyse thermogravimétrique différentielle.

**ATG :** Analyse thermogravimétrique.

**DCM :** Dichlorométhane.

**CCM :** Chromatographie sur couche mince.

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> :** Dichlorométhane.

**CH<sub>3</sub>CN :** Acétonitrile.

**CV (Cyclic Voltammetry) :** Voltammétrie Cyclique et aussi l'électrode de carbone vitreux.

**DFT :** Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité).

**DPPH :** 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

**DMF :** Diméthylformamide

**DMSO :** Diméthylsulfoxyde.

**ED :** Ethylènediamine.

**ECS :** Electrode de référence en solution aqueuse (électrode au calomel saturée).

**EM :** Electrode modifiée.

**E<sub>1/2</sub> :** Potentiel de demi-vague ((E<sub>pa</sub> + E<sub>pc</sub>)/2).

**E<sub>pa</sub> :** Potentiel de pic anodique.

**E<sub>pc</sub> :** Potentiel de pic cathodique.

**ΔE<sub>p</sub> :** Différence entre le potentiel de pic anodique et cathodique (Δ E<sub>p</sub> = | E<sub>pa</sub> – E<sub>pc</sub> |).

**ERN :** Espèces réactives à l'azote.

**ERO :** Espèces réactives à l'oxygène.

**FRAP:** Ferric reducing antioxidant

power. **IR :** Infra-rouge.

**LiClO<sub>4</sub> :** Perchlorate de lithium.

**MeOH :** Méthanol.

**MS** : Spectrométrie de masse.

**$m/z$**  : Rapport masse/charge d'un composé (en spectrométrie de masse).

**ORTEP**: Representation « Oak Ridge thermal ellipsoid plot ».

**Rdt** : Rendement.

**RMN** : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

**RPE** : Résonance paramagnétique électronique.

**TBAP** : Tétrabutylammoniumperchlorate.

**TCLM** : Transfert de charge ligand métal.

**TCML** : Transfert de charge métal ligand.

**UV-Vis.** : Spectroscopie UV-Visible.

**XPS** : Spectrométrie de photoélectrons X.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde.

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

Au cours des deux dernières décennies, la chimie de coordination a connu un grand essor et depuis, diverses structures ont fait objet d'études et d'investigation des propriétés de ces molécules par la communauté scientifique [1]. En conséquence, nous pouvons dire que de nombreuses réactions n'auraient pas vu le jour sans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle primordial dans différents domaines de la chimie.

Les bases de Schiff comprennent une classe importante de composés organiques avec une variété d'utilisations. Ils ont été largement employés comme ligands dans la formation de complexes de métaux de transition. Les bases de Schiff sont le résultat d'une condensation de la fonction cétone ou aldéhyde avec une amine primaire conduisant à des structures dentées comprenant des atomes d'azote, d'oxygène ou bien du soufre donneur de doublets électroniques. Ces ligands, peuvent se présenter sous forme de différents types ayant des sites coordinats de nature variée et se définissent comme un ensemble de produits chimiques comportant un ou plusieurs groupements imines. Cette réaction de condensation peut être catalysée par les acides pour des rendements élevés et récemment, de nouvelles techniques de production d'imines sans solvant ont été publiées comme l'irradiation par micro-ondes et les cristaux liquides [2].

Par conséquent, de nombreux complexes de base de Schiff de différents ions métalliques tels que Ni(II), Mn(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) et VO(IV) ont été fréquemment préparés et une grande attention particulière a été accordée à ces complexes métalliques. Ces complexes de métaux de transition se sont avérés être d'excellents catalyseurs en raison de leur large éventail d'applications dans de nombreux domaines scientifiques tels que la catalyse [3] ou l'électrocatalyse des réactions d'oxydation ou de réduction [4], la détection des biomolécules par des capteurs électrochimiques à base de ces molécules [5], et dans plusieurs formes de médicaments en pharmacologie [6] en raison de leurs propriétés anti oxydantes, antibactériennes et antifongiques.

Les complexes avec une sphère de coordination base de Schiff contenant des dérivées de thiophène, de pyrrole ou d'aniline [7] sont des composés électrochimiquement polymérisables par une oxydation anodique pour élaborer une électrode avec une surface

modifiée. L'intérêt que porte cette modification est de pouvoir fixer un centre actif exploité comme électro catalyseur des réactions en phase hétérogène [8].

En particulier, la chimie de coordination des complexes base de Schiff de fer et d'oxovanadium a fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières décennies [9]. Ces types de complexes ont été vigoureusement explorés et de nombreuses études sont essentiellement centrées sur l'activité électrocatalytique de ces complexes base de Schiff dans un grand nombre de réactions homogènes et hétérogènes [9,10]. De plus, la chimie de coordination de ces complexes a toujours fait l'objet d'une attention considérable la présence des degrés d'oxydation élevés et la possible coordination à diverses bases de Schiff polydentées, en particulier avec les bases de Schiff tétradentates de type salen (NNOO). Aussi, d'innombrables complexes de Fe(III) et VO(IV) avec de tels ligands ont été préparés et caractérisés ces derniers temps en raison de leurs importantes propriétés magnétiques et biologiques [11]. En effet, plusieurs auteurs ont appliqué avec succès des complexes de fer comme catalyseurs dans plusieurs applications électrochimiques [12]. Les complexes d'oxovanadium sont très connus comme catalyseurs et montrent aussi à travers de nombreux travaux des propriétés antioxydants en raison de la non toxicité de ce métal [13].

Dans le cadre de notre contribution de recherche dans la synthèse de nouveaux complexes base de Schiff, nous avons opté pour la synthèse des complexes de fer et d'oxovanadium, la caractérisation structurale et thermiques, l'étude des propriétés électrochimique, l'application dans l'électrocatalyse des réactions et l'étude du pouvoir antioxydant.

Pour ce faire, et sans compter l'introduction et la conclusion générale, le présent manuscrit s'articule autour des quatre chapitres suivants :

- **Le premier chapitre** est consacré à un aperçu bibliographique sur les ligands bases de Schiff ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus avec des ligands bidentates et tétradentates. Suivie par des travaux récents concernant la synthèse et l'identification des complexes base de Schiff et leurs applications.
- **Le deuxième chapitre** englobe la procédure de synthèse, la caractérisation spectroscopique, physicochimique et étude de la stabilité thermique des complexes d'oxovanadium et de fer à base de ligand base de Schiff tétradentates (NNOO) et bidentates (NO).

- Le troisième chapitre présente une étude électrochimique par la voltammétrie cyclique des complexes synthétisés dans différents solvants et l'investigation des paramètres électrochimiques a été menée à des vitesses de balayage différentes.
- **Enfin**, le dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats concernant l'application de nos complexes en électro-catalyse et il est clôturé par l'étude de l'activité antioxydante des composés synthétisés.

## Références bibliographiques

- [1] H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1870**, 154, 1–39.
- [2] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, *Molecules* **2013**, 18, 12264–12289.
- [3] S. Sengupta, S. Khan, S.K. Chattopadhyay, I. Banerjee, T.K. Panda, S. Naskar, *Polyhedron*, **2020**, 182, 114512.
- [4] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, A. Jutand, C. Amatore, *Electrochim. acta* **2012**, 75, 366–370.
- [5] A. Gorczyński, D. Pakulski, M. Szymańska, M. Kubicki, K. Bułat, T. Łuczak, V. Patroniak, *Talanta* **2016**, 149, 347–355.
- [6] G. Murtaza, A. Mumtaz, F. A. Khan, S. Ahmad, S. Azhar, M. Najam-Ul-Haq, M. Atif, S. A. Khan, A. Maalik, F. Alam, I. Hussain, *Acta Poloniae Pharmaceutica ñ Drug Research*, **2014**, 71, 531–535.
- [7] C. P. Horwitz, R. W. Murray, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, 160, 389–404.
- [8] S. Yalçinkaya, D. Çakmak, *HJBC* **2016**, 44, 425–434.
- [9] H. Su, S. Wu, Z. Li, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, *Applied Organometallic Chemistry* **2015**, 29, 462–467.
- [10] (A) A.W. Nichols, S. Chatterjee, M. Sabat, C.W. Machan, *Inorganic Chemistry*, 2018, 57, 4, 2111–2121; (B) S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Applied Catalysis A-General* **2008**, 346, 65–71.
- [11] B. Anupama, M. Sunita, D. Shiva Leela, B. Ushaiah, C. Gyana Kumari, *Journal of Fluorescence*, 2014, 24, 1067–76.
- [12] D. Aggoun, A. Ourari, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, *Spectrochimica Acta Part A* **2017**, 184, 299–307.
- [13] G.B. Bagihalli, S.A. Patil, *Main Group Chemistry*, IOS Press **2009**, 8, 71–88.

# ***CHAPITRE 1 :***

## ***« INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE »***

## I.1. INTRODUCTION

En chimie inorganique, les ligands base de Schiff ont été considérablement développés et considérés comme l'un des principaux agents chélateurs avec la plupart des ions de métaux de transition [1]. Cette famille de composés préparée par la condensation de composés carbonylés avec des amines primaires en vue d'obtenir la fonction imine a reçu le nom de base de Schiff après sa découverte en 1864 par Hugo Schiff [2]. Cette réaction de condensation a suscité beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie [3,4].

Cependant, et depuis longtemps, ces ligands ont été employés avec succès en tant que ligands favorisés en chimie de coordination, en catalyse et en biologie. Par conséquent, un nombre important de publications sont apparues dans la littérature portant comme sujet la synthèse, la caractérisation, l'études structurale, et l'application des composés type base de Schiff [5]. A l'heure actuel, les domaines d'applications sont multiples à savoir, l'analyse [6], en médecine [7], l'électrocatalyse homogène ou hétérogènes [8].

En particulier, les ligands Salen (salicyléthylènediamine) avec des sites donneurs NNOO, sont connus comme le prototype des ligands de base de Schiff. Cela est dû principalement à leur nature réversible et leur préparation simple, et pour leur coordination aux métaux de transition dans leurs différentes configurations électroniques [9]. La série des ligands bases de Schiff bidentés ont aussi reçu une grande importance ces dernières années [10].

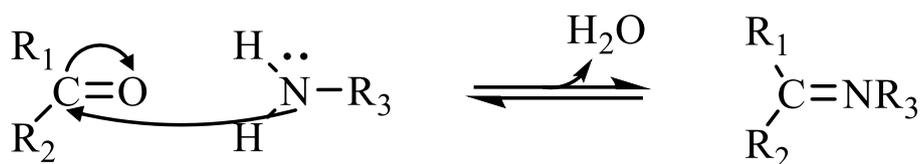
Les matériaux dérivés des ligands type base de Schiff après coordination avec les différents métaux de transition de la première série (3d), tels que V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, ont des applications potentielles dans plusieurs domaines. Mais la recherche dans la chimie de coordination des complexes d'oxovanadium et de fer a attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs et il a été largement discuté en raison de la non toxicité des deux éléments ce qui leurs confère des exploitations saines et sans danger. Aussi, l'intérêt croissant de ces nouveaux complexes est préféré en raison de l'efficacité de ces composés dans les différents processus biologiques [11] et industriels [12].

Pour cela, nous allons présenter dans ce chapitre un aperçu bibliographique sur la synthèse, le développement et le potentiel d'application de cette famille des complexes ayant des structures comportant des ligands base de Schiff bidentates de type NO et tétradentates de type NNOO.

## I.2. LES LIGANDS TYPE BASE DE SCHIFF

### I.2.1. Généralités

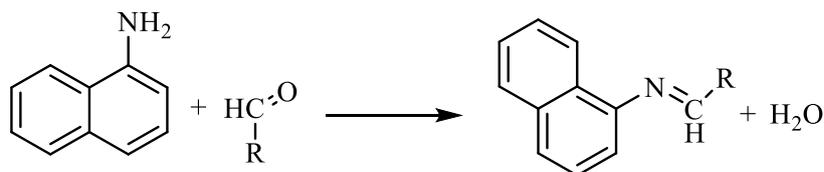
La synthèse d'une base Schiff effectuée pour la première fois par Hugo Schiff depuis plus d'une décennie [2] se réalise selon une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec une amine primaire. Cette réaction, généralement favorisée par la présence d'un agent déshydratant, conduit à la formation de la fonction azométhine (-CH=N) ou imine (-CR=N) et la libération d'une molécule d'eau selon le schéma suivant :



*Schéma I.1. Réaction de formation d'une base de Schiff [6].*

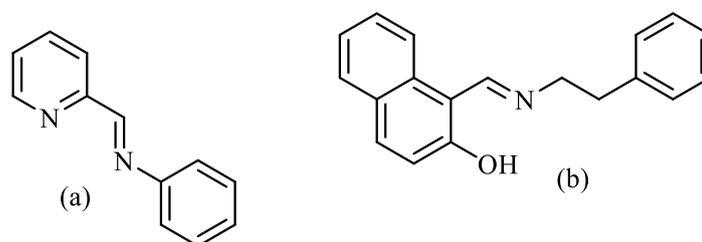
L'orbitale d vacante des métaux de transition et le doublet libre de l'orbitale hybride  $sp^2$  que dispose l'atome d'azote de la fonction imine sont à l'origine de la formation de la liaison de coordination dans la réaction de complexation. Dans les composés  $CR_1R_2=NR_3$ , les groupements  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être des alkyles, cycloalkyle, aryle ou bien des hétérocycles substitués. Les ligands base de Schiff sont classés selon le nombre de site de fixation avec le métal. Ils peuvent être mono, bi, tri, tétra, penta, et poly dentates comme ils peuvent être ainsi symétrique ou non symétrique.

La réaction de synthèse d'une base de Schiff avec formation d'un seul centre de coordination de type N donne ce qu'on appelle un ligand monodentate. Généralement, ces ligands ne forment pas des complexes stables en raison de la présence d'un seul site donneur de doublet électronique. Un exemple de formation d'un ligand monodentate à partir de 1-Naphtalamine est présenté dans le schéma suivant :



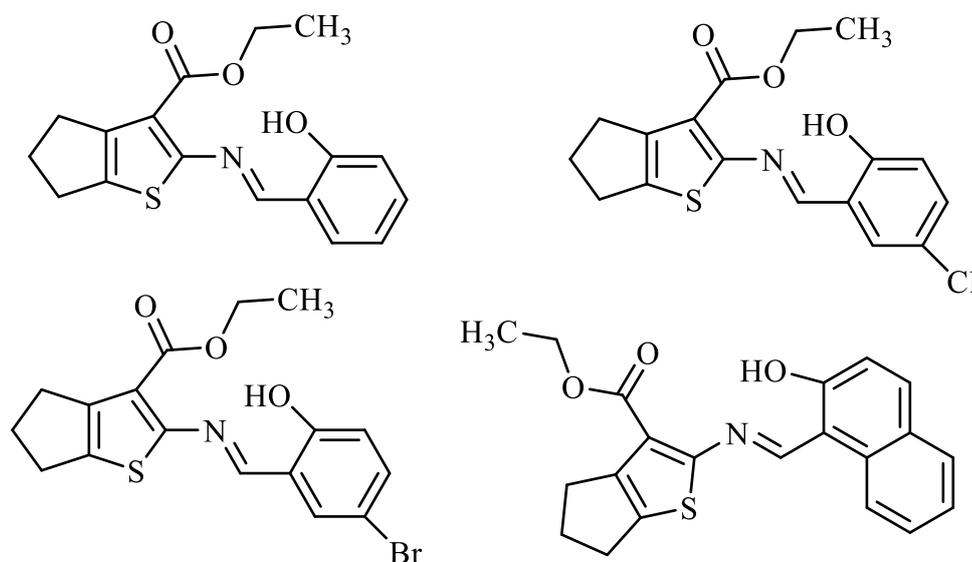
*Schéma I.2. Réaction de formation d'un ligand monodentate [13].*

Les composés base de Schiff bidentés présentent deux sites donneurs qui peuvent être de nature NN [14], et de mélange d'hétéroatomes NO [15]. La conception de nouveaux ligands base de Schiff bidentés impliquant ces atomes N et O en tant que groupes fonctionnels est très intéressante puisque ces ligands peuvent être simplement préparés par condensation d'aldéhydes (ou cétones) sur des amines primaires. Par conséquent, de nouveaux complexes métalliques présentant des propriétés différentes peuvent être synthétisés avec ces ligands.



**Figure I.1.** Exemples de structure des ligands base de Schiff bidentés avec des sites donneurs : (a) NN [14], (b) NO [15].

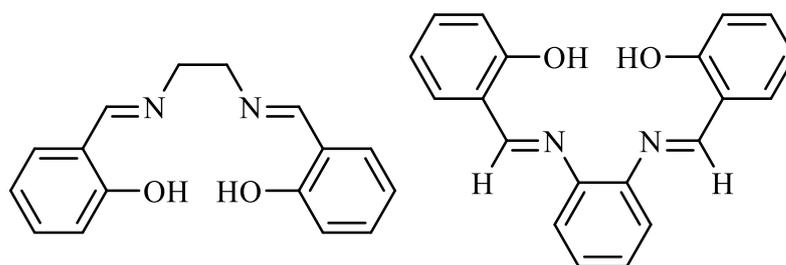
En ce qui concerne les ligands base de Schiff tridentés, ils présentent trois sites de coordination de différentes natures à savoir ONO, NNO, NNS, NNN. L'exemple suivant illustre quelques structures synthétisées à partir des dérivés de 2-amino thiophène (figure I.2).



**Figure I.2.** Exemples de ligands base de Schiff tridentates [16].

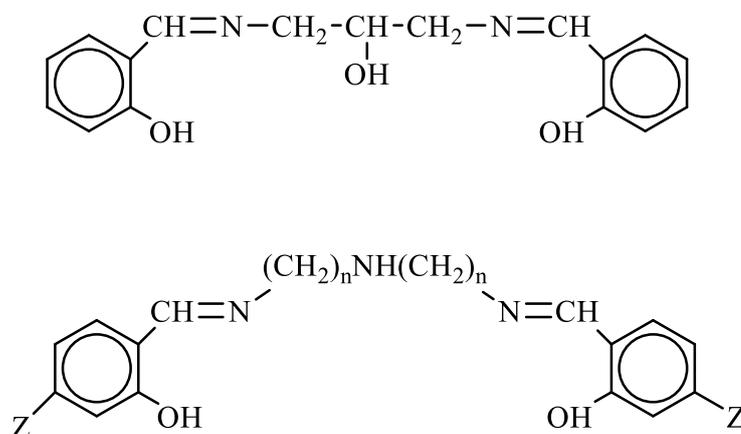
Les ligands base de Schiff tétradentates sont des structures possédantes des atomes donneurs de doublet libres au sens de Lewis de nature NNNN, ONNN, OONN, OONN, NNSS. Ces

structures ont une grande habilité à coordonner les métaux de transition et les stabiliser dans divers états d'oxydation via leur cavité de coordination interne pour donner des complexes qui s'avère relativement stables. La famille des ligands OONN est connue dans la littérature sous le nom de ligand Salen ; nom donné au ligand obtenu par condensation de dérivé d'aldéhyde salicylique et éthylenediamine. En plus de ces quatre sites de coordination, ces composés Salen possèdent de plus deux autres sites axiaux disponibles aux ligands auxiliaires. La présence de ces deux sites vacants leurs confère ainsi un comportement similaire aux porphyrines, avec l'avantage d'une synthèse plus facile et stabilité maximale. En outre, étant donné la grande diversité des structures pouvant être obtenues, le succès de cette famille des ligands base de Schiff est dû principalement à la polyvalence de ces ligands qui assure des propriétés facilement flexibles sur le plan stérique et électronique.



**Figure 1.3.** Exemples de ligands base de Schiff tétradentate.

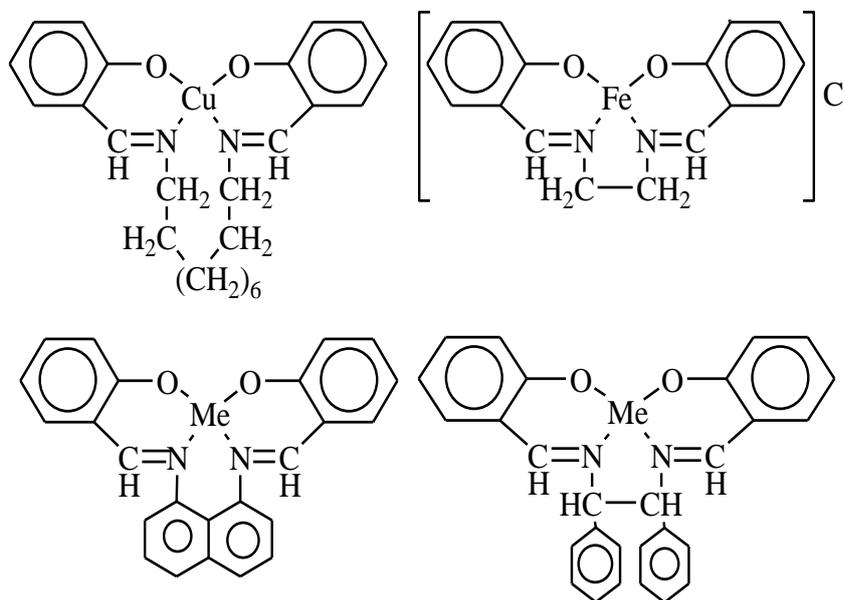
Les bases de Schiff polydentates présentant plusieurs sites de coordination leurs confèrent l'aptitude à coordonner d'un à plusieurs cations métalliques et former des complexes polynucléaires. Bouchera Mabad *et al.* [17] ont synthétisé une série de complexes de manganèse base de Schiff polydentée mono et bi-nucléaires.



**Figure 1.4.** Exemple de ligands pentadentés [17].

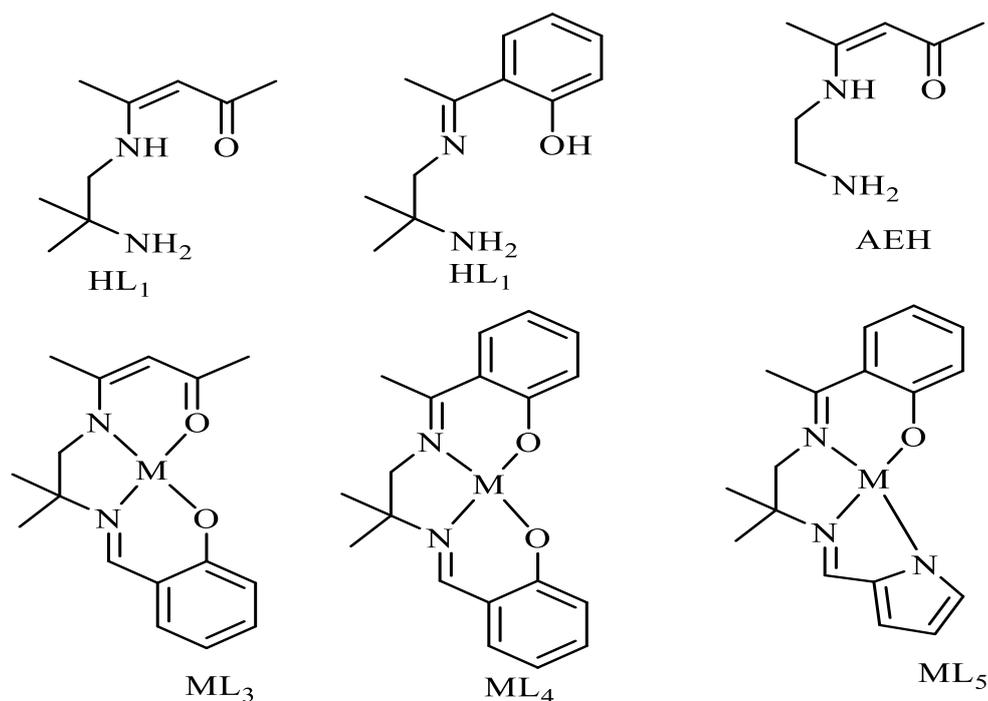
### I.2.2. Structure symétrique et non symétriques des bases de Schiff

Les ligands base de Schiff peuvent être ainsi classés selon leurs symétries, ils peuvent être symétrique, non symétrique ou asymétrique. De nombreux travaux de recherche ont été objets de synthèse des composés symétriques en raison de la grande stabilité de ces structures. Pfeiffer *et al.* [18] ont élaboré des composés pour la synthèse des complexes base de Schiff symétriques dont quelques exemples sont présentés dans la figure suivante :



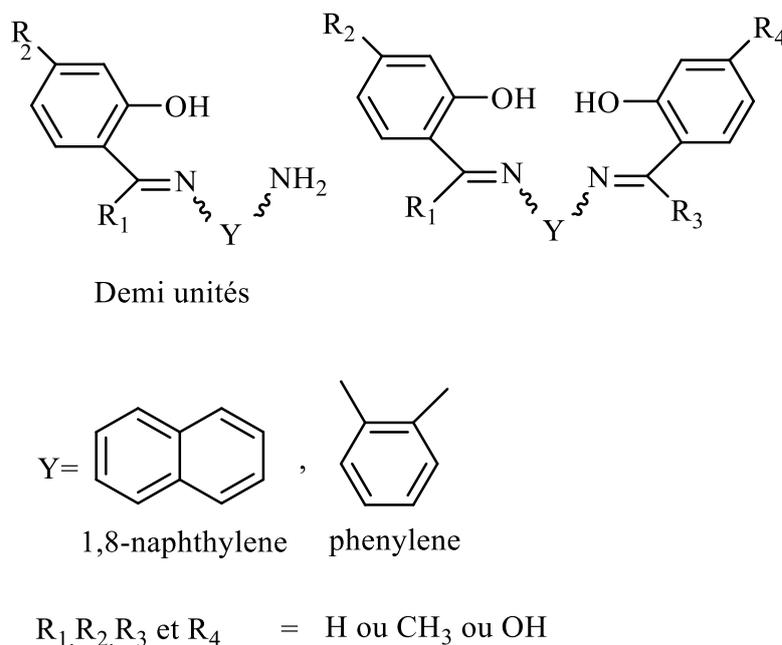
**Figure I.5.** Exemples de complexes base de Schiff symétriques [18].

Les structures non symétriques ont été aussi synthétisés par plusieurs auteurs, à titre d'exemple, J.P. Coste *et al.* [19,20] ont procédé à la synthèse des demi-unités ou précurseurs à partir des quantités équimolaires de pentane-2,4-dione et diaminoéthane pour produire une base de Schiff tétradentate non symétrique. La synthèse de ce type de composés passe généralement par deux étapes ; préparation des demies unités ensuite la réaction de ces dernières avec l'aldéhyde et complexation avec le métal.



**Figure I.6.** Exemple de structures base de Schiff non symétriques [20].

Bogaei *et al* [21] ont synthétisé une série de composé base de Schiff diiminotétradentate non symétriques par condensation de mole à mole de 2,4-dihydroxyacetophenone; 2-hydroxyacetophenone et 2-hydroxysalicylaldehyde et 1,2-diaminobenzene ou 1,8-diaminonaphtalene. Les réactions de condensation produisaient en premier lieu des demi unités constituant des précurseurs dans la synthèse des ligands tétradentés non symétriques ou dans la synthèse directe des complexes d'oxovanadium catalyseurs des réactions d'oxydation des oléfines. Il a été montré que la sélectivité catalytique dépend des substituants des ligands considérés.



*Figure I.7. Structure générale des demi unités et des ligands tétradentates non symétriques [21].*

### I.3. LES COMPLEXES BASE DE SCHIFF

Un complexe métallique est un édifice polyatomique composé d'un ou de plusieurs centres métalliques ioniques entourés de ligands possédant des sites de coordination. L'importance et la versatilité d'applications des complexes formés par des ions métalliques et ligand base de Schiff dans plusieurs domaines et secteurs rendent ces structures objet de recherches à travers le monde entier. Les structures tétradentées avec ses quatre sites coordinateurs ont été largement citées dans la littérature, ces composés offrent une forme stable de l'ion métallique.

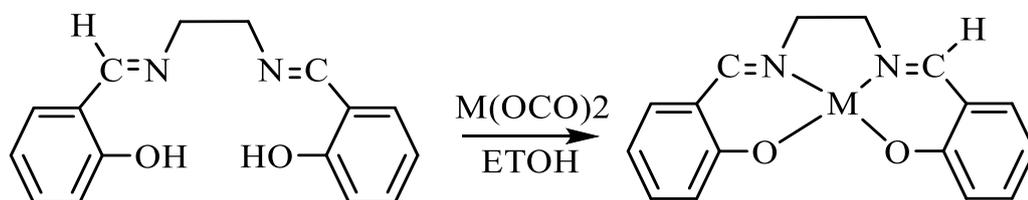
Les structures bidentées avec deux sites de coordination ont fut aussi l'objet d'étude par plusieurs auteurs en raison de leurs importances dans les différents domaines de chimie de coordination avec la possibilité d'avoir plus d'un centre métallique au sein des complexes ainsi formés. Dans la littérature, les formes bidentées et tétradentées ont été élaborées avec différents métaux de transition comme le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, le fer et l'oxovanadium et exploités comme catalyseurs de plusieurs réactions.

Les complexes de fer et de vanadium avec ses états d'oxydations variés occupent un intérêt non négligeable dans la recherches et l'étude des composés synthétisés non toxiques et

stables exploitables spécialement dans la catalyse et l'électrocatalyse en phase homogène ou hétérogène des réactions d'oxydation ou de réduction ainsi que ses applications en domaine de biologie et de pharmacologie en raison de ses pouvoirs antioxydants, antibactérien et antifongiques.

### I.3.1. Les complexes bases de Schiff tétradentate

Comme il a été cité auparavant, l'élaboration des complexes base de Schiff tétradentés a été entrepris par Pfeiffer *et al.* [18,22]. La synthèse des complexes peut être effectuée par une réaction et formation des liaisons de coordination entre un métal de transition et un ligand base de Schiff possédant quatre sites donneurs de doublets électroniques libres donnant lieu à des structures variables selon la nature de l'ion métallique et les substituants existants dans le ligand et formation d'une sphère de coordination de type NNOO dont le centre est l'ion métallique. Les composés stables ainsi formés peuvent être à titre d'exemples des structures Salen dont La réaction de synthèse s'effectue selon le schéma suivant :

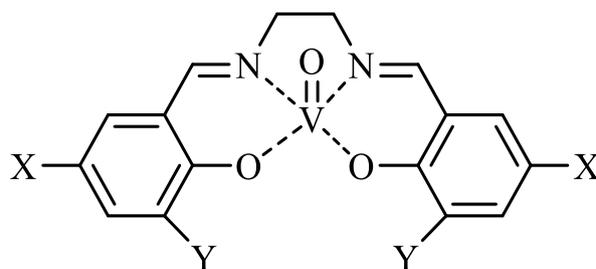


*Schéma I.3. Réaction de synthèse des complexes Salen.*

Dans la littérature plusieurs chercheurs ont focalisé leurs travaux sur les complexes de type salen avec une grande variété de structures contenant différents substituants en position ortho, para [23], et méta de la fonction phénol et avec des métaux ; manganèse [24], fer [25,26], Cuivre [25], Cobalt [26,27], Nickel [26], et Vanadium [28] . etc.

#### I.3.1.1. Exemples de complexes de vanadium à base d'un ligand tétradentate

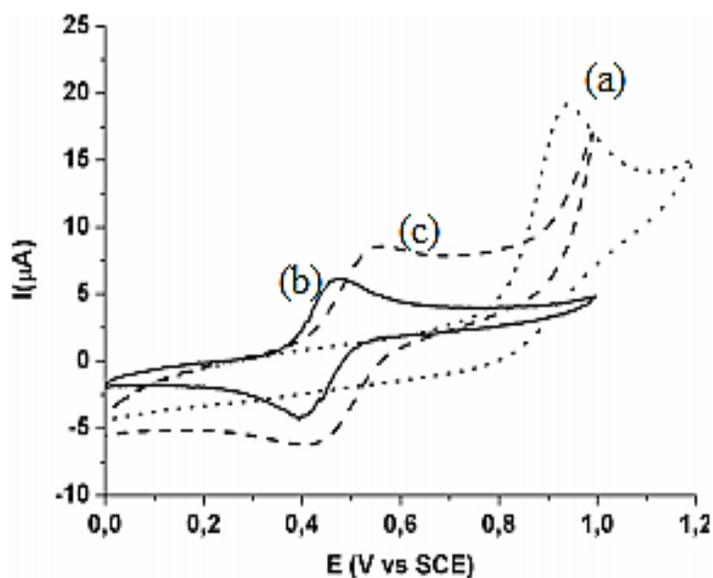
Galloni *et al.* [28] ont synthétisé et étudié le comportement électrochimique des complexes d'oxovanadium salen contenant des substituants en position ortho et para. Les résultats obtenus montrent que la structure salen stabilise les complexes à des états d'oxydation du métal selon la nature du substituant et sa position.



X= t-Bu	Y= t-Bu	3,3',5,5'-(t-Bu) <sub>4</sub> salen VIVO
X= H	Y= t-Bu	5,5'-(t-Bu) <sub>2</sub> salen VIVO
X= H	Y= MeO	5,5'-(MeO) <sub>2</sub> salen VIVO
X= H	Y= H	salen VIVO
X= H	Y= Cl	5,5'-(Cl) <sub>2</sub> salen VIVO
X= Cl	Y= Cl	3,3',5,5'-(Cl) <sub>4</sub> salen VIVO

**Figure I.8.** Complexes d'oxovanadium de structures type salen [28].

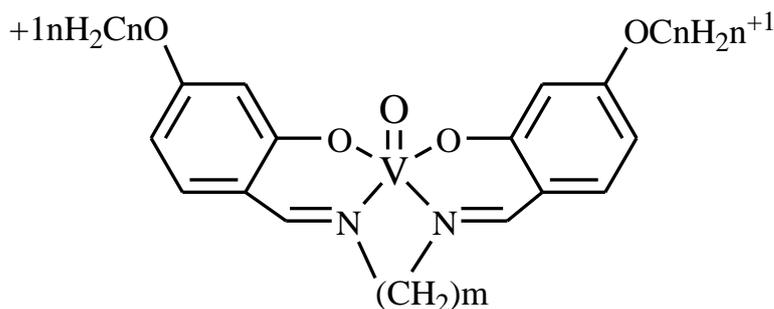
L'étude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile montre clairement l'effet de la nature du substituant sur le potentiel d'oxydation du couple d'oxydoréductions V(IV)/V(V).



**Figure I.9.** Voltammogrammes cycliques de: (a) VO(AcAc)<sub>2</sub>, (b) 5,5'-(t-Bu)VO salen, (c) 5,5'-(Cl) VO salen dans ACN et TBAP 0,1M a une vitesse de balayage 100 mV/s [28].

Abe *et al.* [29] ont aussi effectué la synthèse des complexes d'oxovanadium de type salen à partir d'un ligand avec une longue chaîne alkoxy en cinquième position du noyau

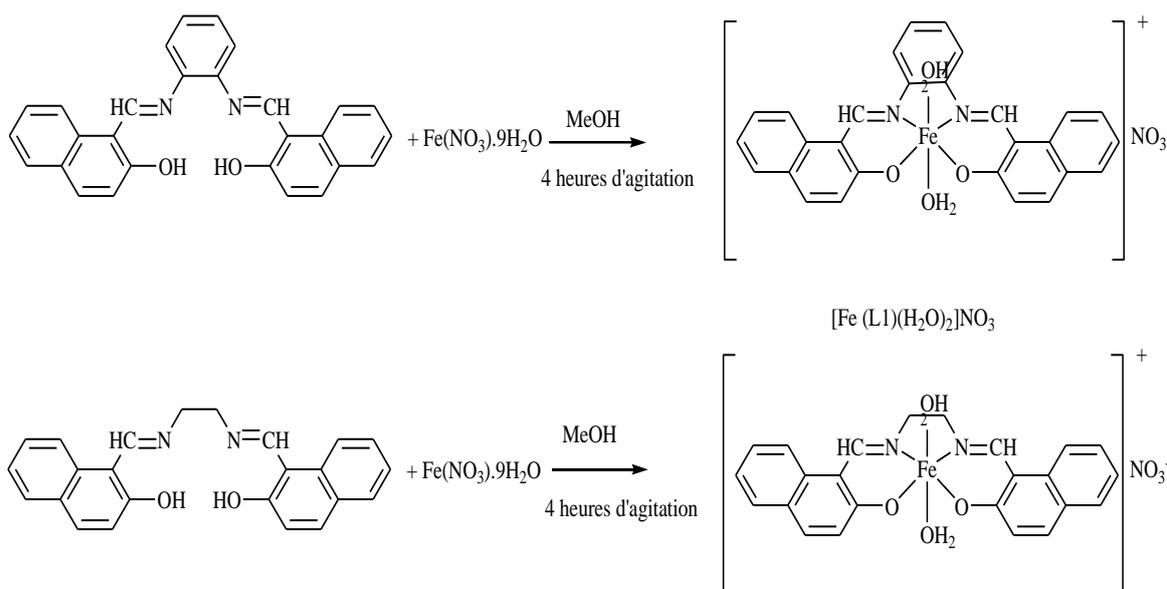
aromatique. La caractérisation cristallographique montre que les complexes avec de longue chaînes alkoxy de 8 à 10 se transforment d'un cristal bicouche à un cristal liquide.



**Figure I.10.** Complexe d'oxovanadium de structures type salen avec une longue chaîne alkoxy [29].

### I.3.1.2. Exemples de complexes de fer à base d'un ligand tétradentate

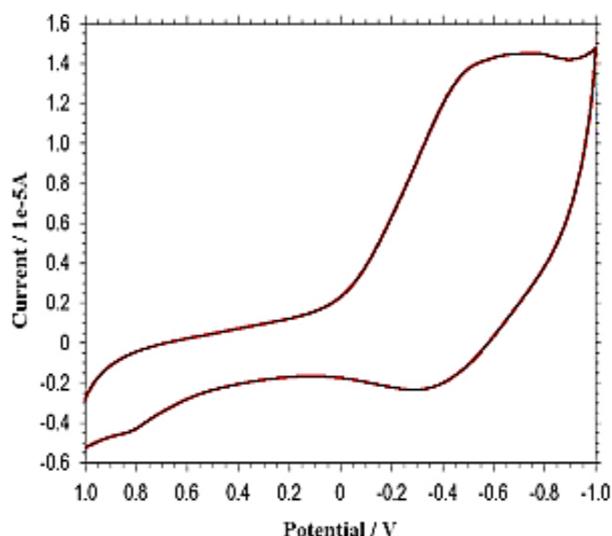
Bathattacharjee [30] a préparé des complexes de fer(III) avec des ligands base de Schiff préparés à partir de la condensation de 2-hydroxy-1-naphtaldéhyde avec de la o-phénylènediamine ou de l'éthylènediamine dans un rapport molaire de 2:1.



**Schéma I.4.** Complexes de Fer(III) tétradentates synthétisés par Bhattacharjee [30].

L'étude thermique a montré la présence d'eau coordonnée dans les complexes. Les mesures de susceptibilité magnétique à température ambiante sont cohérentes avec des complexes de

fer(III) octaédriques à spin élevé. La voltammétrie cyclique a révélé une réponse électrochimique du couple redox caractéristique d'un system quasi-réversible ( $\Delta E_p > 100$  mV) attribuée au couple Fe(III)/Fe(II) avec un potentiel de demi vague négatif [30] comme il est montré dans le voltammogramme suivant :



**Figure I.11.** Courbe de voltammétrie cyclique du système Fe(III)/Fe(II) [30].

Plusieurs complexes de fer(III) ont été élaboré par Yuzo Nishida *et al.* [31] avec différents ligands ;  $[\text{FeLXY}]^{n+}$  et  $[\text{Fe salen CN}]$ , où L ; est une base de Schiff tétradentée comprenant salen= NN'-ethylenebis(salicylideneiminate), X et Y représentent l'imidazole et l'ion cyanure. Les mesures de la susceptibilité magnétique et les spectres ESR de ces complexes dans l'azote liquide à températures ambiantes ont révélé que ces complexes, compte tenu des états de spin, se composent de quatre types, c'est-à-dire à spin élevé ( $S=5/2$ ), spin bas ( $S=1/2$ ), spin intermédiaire ( $S=3/2$ ) et spin états d'équilibre ( $S=1/2 \rightleftharpoons S=5/2$ ).

Eren Keskiöglü [32] a synthétisé deux complexes de fer(III) présenté ci-après à partir de deux ligands ;  $L_1 = 1,4\text{-bis [3-(2-hydroxy-1-naphtaldimine)propyl]pipérazine}$  et ,  $L_2 = 1,8\text{-bis (2-hydroxy-1-naphtaldimine)-p-méthane}$ . La synthèse a été effectuée par l'addition du chlorure du métal 25 ml de solution contenant la base de Schiff à une température de 40 °C. La conductivité molaire des complexes est comprise entre 55 et 65  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  montrent que ces composés se comportent comme des électrolytes de type 1 :1 et contiennent un anion chlorure à l'extérieur de la sphère de coordination. Les mesures magnétiques montrent que

ces complexes ont une structure de géométrie octaédrique résultante de la présence de molécules coordonnées.

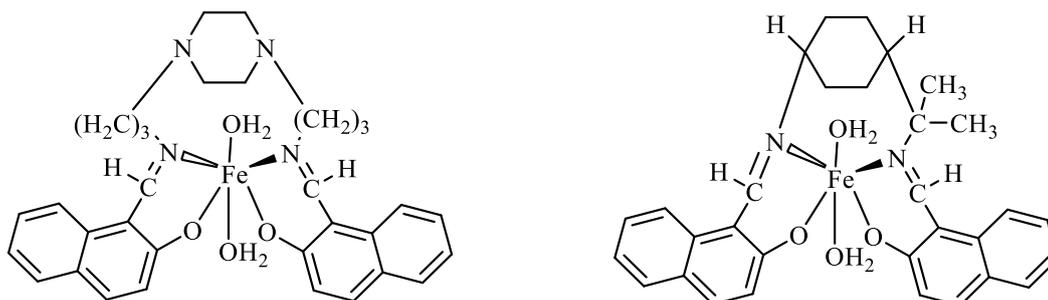


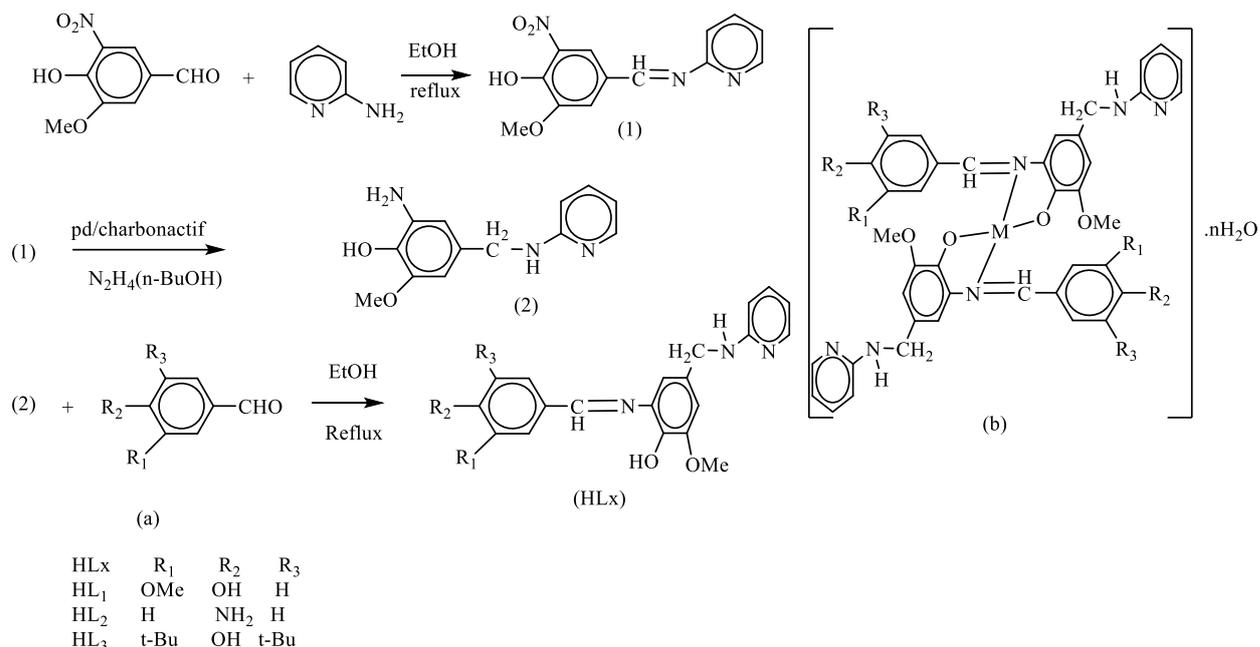
Figure 1.12. Structures des complexes Fe(III) synthétisés par Keskiöglu.

### I.3.2. Les complexes bases de Schiff bidentates

Les complexes bidentés ont aussi ses intérêts en chimie de coordination par la multitude de structures que peuvent engendrer. Dans certains chélates de métaux de type base de Schiff, il a été démontré que des changements mineurs dans la structure des ligands contenant des atomes donneurs comme l'azote, le soufre et/ou l'oxygène affectaient de manière marquée l'activité de ces composés [33]. Un nombre important d'équipes de recherches ont synthétisé et utilisé des complexes des métaux de transition bidentés. La synthèse de ces complexes s'effectue par coordination du centre métallique chargé avec un ligand bidenté.

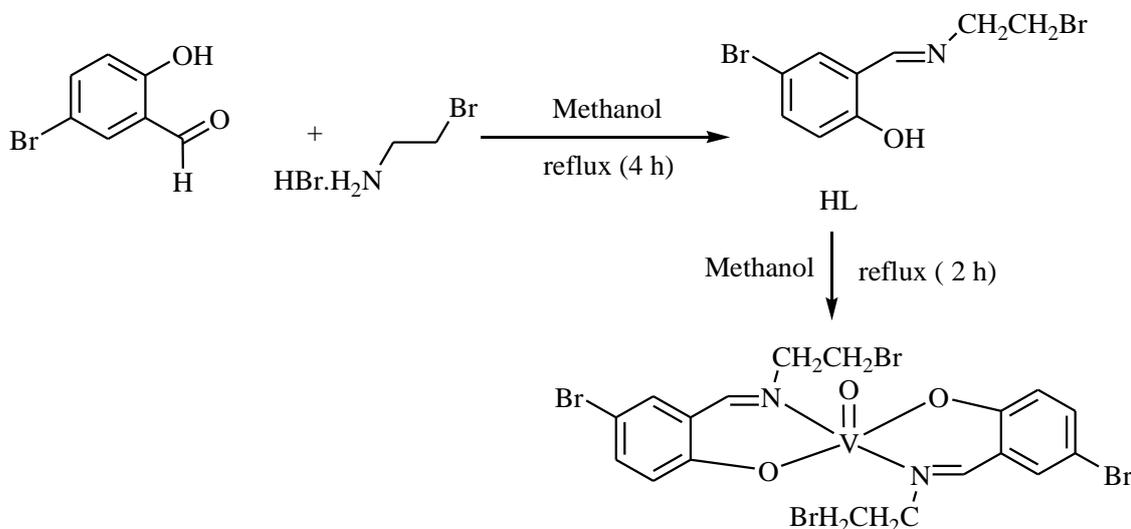
#### I.3.2.1. Exemples de complexes d'oxovanadium à base d'un ligand bidenté

Tumer [33] a pu obtenir un complexe bidenté d'oxovanadium (IV) parmi d'autres complexes par coordination avec différentes structures de ligands: (HL<sub>1</sub>) 4-diméthylamino benzaldéhyde (HL<sub>2</sub>) et 3,5-di-t-butyl-4hydroxybenzaldéhyde (HL<sub>3</sub>) avec N-(pyridyl) -3-methoxy-4-hydroxy-5-aminobenzylamine suivant le schéma ci-après. Ces complexes de géométrie carrée pyramidale montrent des conductivités molaire allant de 4.2 jusqu'à 9.8  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  et présentent un pouvoir inhibiteur pour quatre types de microorganisme *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* et *Micrococcus luteus* dans le cas du complexe  $[\text{VO}(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



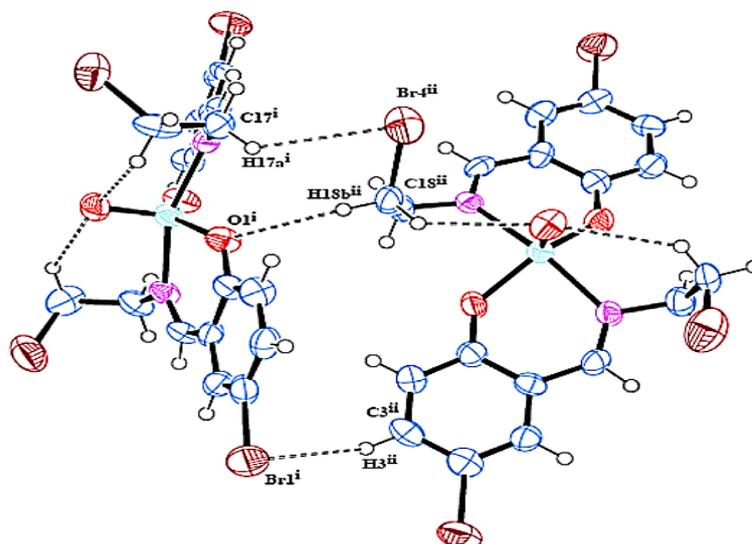
**Schéma I.5.** Schéma de synthèse du ligand bidenté (a) et structure proposée du complexe ( $M = VO$ ) [33].

Grivani [34] a élaboré un complexe d'oxovanadium bidenté avec un ligand 2{(E)-[2(bromoéthyl)imino]méthyl}-4-bromophénol (HL) obtenu par une simple réaction en quantités équimolaire en 5-bromosalicylaldehyde et 2-bromoéthyleammonium hydrobromide. Ce complexe présente une grande efficacité dans la bromation sélective des phénols conduisant à des produits monobromés.



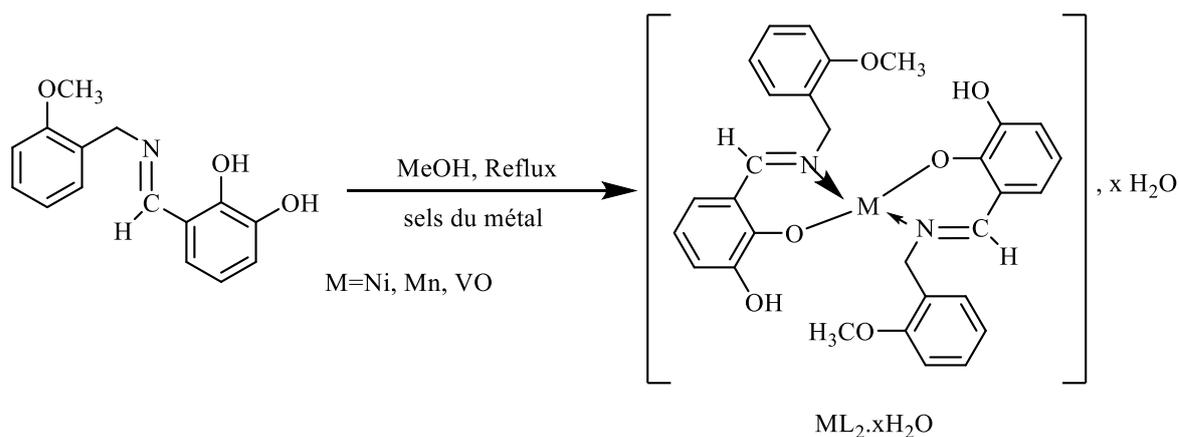
**Schéma I.6.** Synthèse d'un ligand HL et son complexe d'oxovanadium [34].

La présentation ORTEP, montrée en figure suivante, présente un oxovanadium lié par des liaisons de coordination à deux ligands base de Schiff bidenté avec deux atomes d'azote et les deux atomes d'oxygène de phénolate en position équatoriale et un oxygène en position axiale formant une sphère de coordination pyramidale tétragonale déformée.



**Figure I.13.** Présentation ORTEP du complexe d'oxovanadium bidenté [34].

Dans une étude réalisée par Aggoun *et al.* [35], un ligand bidenté a été obtenu par condensation de 2-méthoxybenzylamine sur 2,3-dihydroxybenzaldéhyde dans le méthanol afin de synthétiser des complexes de structures ; Ni(II)L<sub>2</sub>, Mn(II)L<sub>2</sub> et VOL<sub>2</sub>, la base de Schiff a été mise en solutions méthanoliques avec le sel du métal correspondant avec un rapport stœchiométrique 2:1. Le schéma suivant montre le chemin réactionnel suivi pour aboutir à ces structures.

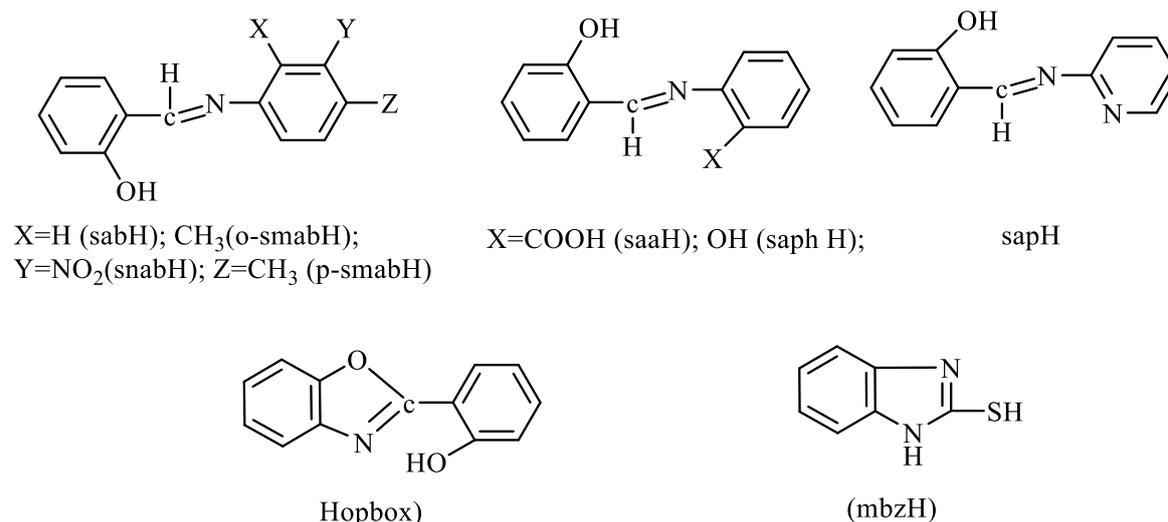


*Schéma I.7. Chemin de complexation de Mn(II), Ni(II) et VO(IV) par un ligand bidenté [35].*

Les méthodes de caractérisation conventionnelles telles que l'infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF), la spectroscopie UV-visible et l'analyse thermogravimétrique ont élucidé les structures de ces composés d'où l'effet du métal sur les propriétés électroniques fait l'objet d'étude par la théorie fonctionnelle de la densité DFT. Les résultats proposent une géométrie plane-carrée pour le complexe de nickel, carré pyramidale pour le complexe d'oxovanadium VO(IV) et octaédrique pour le complexe de manganèse Mn(II).

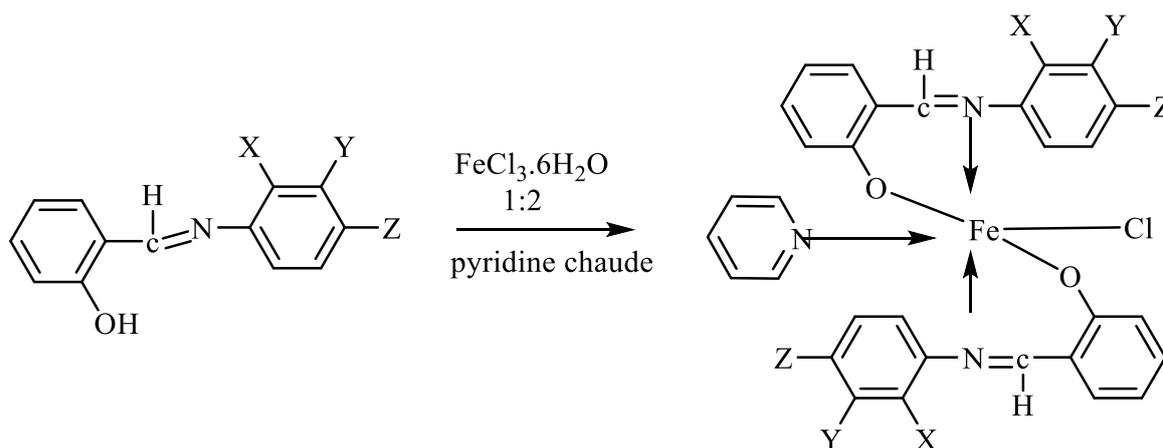
### I.3.2.2. Exemples de complexes de fer à base d'un ligand bidenté

Raj K. Dubey *et al.* [36] ont synthétisé une série des complexes de fer(III) avec des ligands bidentés synthétisés par la condensation de 2-aminopyridine (sapH), 2-aminophenol (saphH), o-toluidine (o-smabH), aminobenzene (sabH), p-toluidine (p-smabH), 3-nitroaniline (snabH), et l'acide anthranilique (saaH) avec salicylaldéhyde et salicylaldéhyde substitué comme c'est illustré dans la figure I.14.



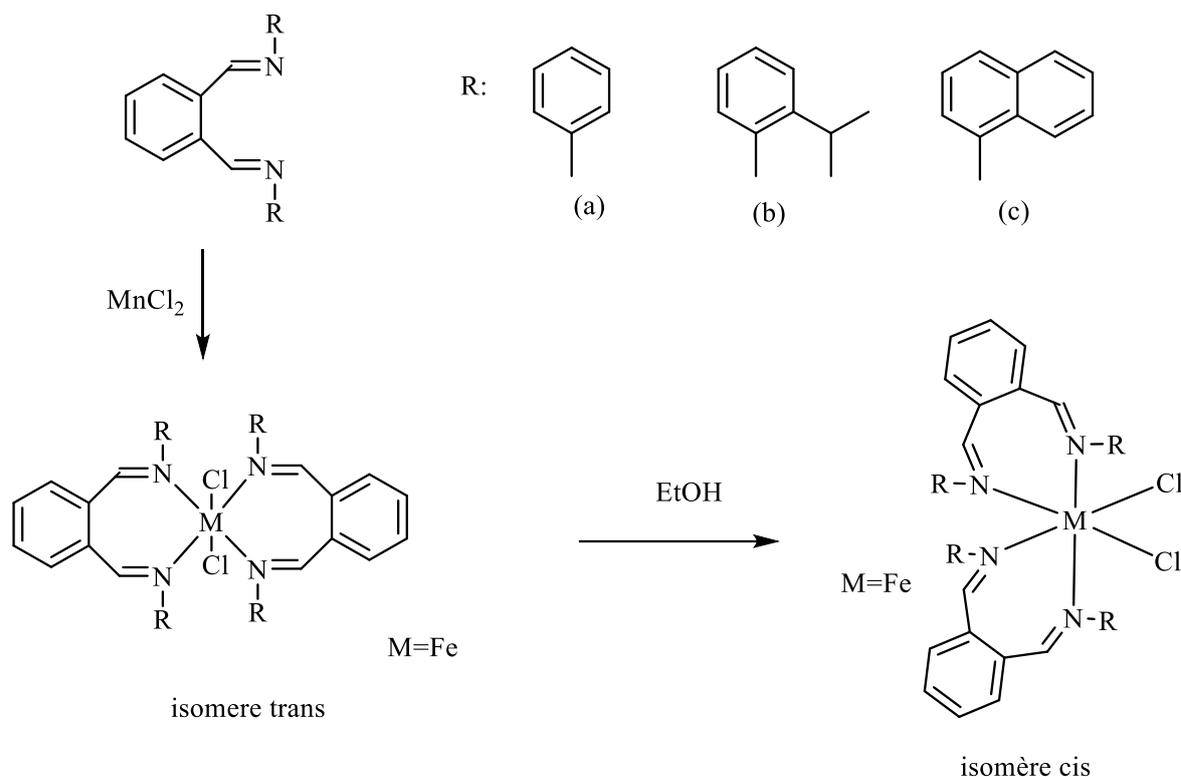
**Figure I.14.** Structures de ligands bidentés de Raj K. Dubey [36].

Les complexes sont obtenus selon la réaction présentée dans le schéma I.8 sont de structures amorphes et ont montré un effet antibactérien et antifongique sur certaines bactéries et certains champignons. Les mesures magnétiques des complexes à température ambiante sont comprises entre 7.75 et 5.88 magnéton de Bohr indiquant un fer(III) paramagnétique à spin élevé dans une géométrie octaédrique.



**Schéma I.8.** Synthèse des complexes à base de ligands bidentés de Raj K. Dubey [36].

Des complexes de fer(III) de structures Cis et Trans faisait l'objet d'un travail présenté par Abu Surrah *et al* [37] par complexation avec des ligands base de Schiff bidentés N,N-bis(X)-2,3-butandiimine et N,N-bis(X)-1,2-phenyldiimine ou (X = cyclohexyl, 2-isopropylphenyl, 1-naphthyl)



*Schéma I.9. Synthèse des complexes Cis et Trans.*

## I.4. APPLICATION DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF

Les complexes base de Schiff des métaux de transition avec ses pouvoirs catalytiques intéressants des réactions chimique et électrochimiques sont largement traitées et discutés par les auteurs des publications scientifiques spécialistes de ces domaines. Ces complexes sont aussi très exploités et utilisés en biologie étant donné qu'ils présentent des activités biologiques intéressantes en servant des modèles pour mimer des systèmes naturels comme le cytochrome P<sub>450</sub> et inhiber les microorganismes *in vitro* et *in vivo*. Dans cette partie nous avons cité quelques exemples de complexes types et élucidé leurs pouvoirs en donnant quelques résultants intéressants trouvés.

### I.4.1. Applications en biologie

Dans certain nombre de processus biologique Les acides aminés sont fonctionnellement impliqués et ont des sites de coordination de -NH<sub>2</sub> et -COOH qui sont condensés avec des aldéhydes ou des cétones pour former des bases de Schiff facilement coordonnées aux ions métalliques. La plupart des bases de Schiff dérivées d'acides aminés et leurs complexes métalliques présentent différentes activités pharmacologiques, anticancéreux, et antimicrobienne [38]. À cet effet, un nombre important d'équipes de recherches ont

synthétisé des bases de Schiff de plusieurs variétés structurales et ont été synthétisées et étudiées.

Chohan *et al.* [39] ont synthétisé une série de complexes bases de Schiff d'oxovanadium(IV) biologiquement actifs, dérivées de triazole. Les ligands synthétisés agissent potentiellement comme bidentés, dans lesquels l'oxygène et l'azote de l'azométhine se coordonnent avec l'atome d'oxovanadium pour donner une stœchiométrie des complexes de vanadyde 1 :2 (M:L) dans une géométrie pyramidale carrée avec un moment magnétique entre 1.72 et 1.77 magnéton de Bohr. Ces composés sont des électrolytes avec des conductivités molaires élevées allant de 82 à 90  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

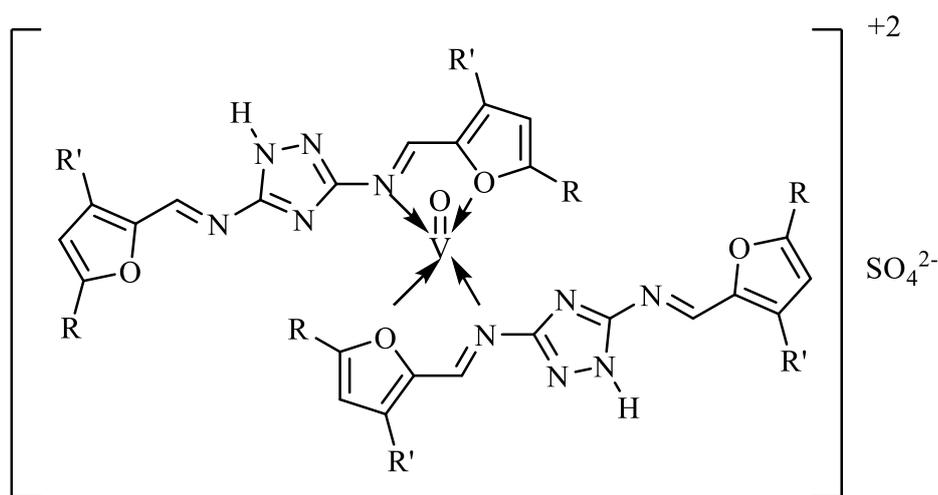
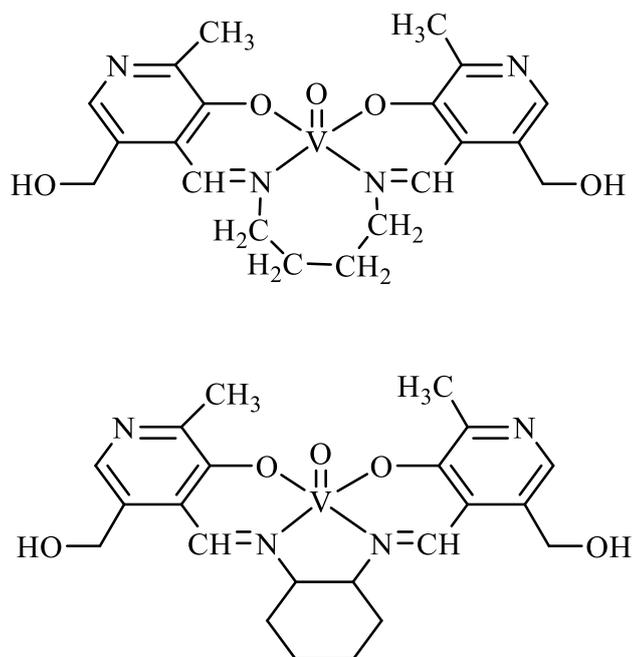


Figure I.15. Complexes d'oxovanadium Chohan *et al* [39].

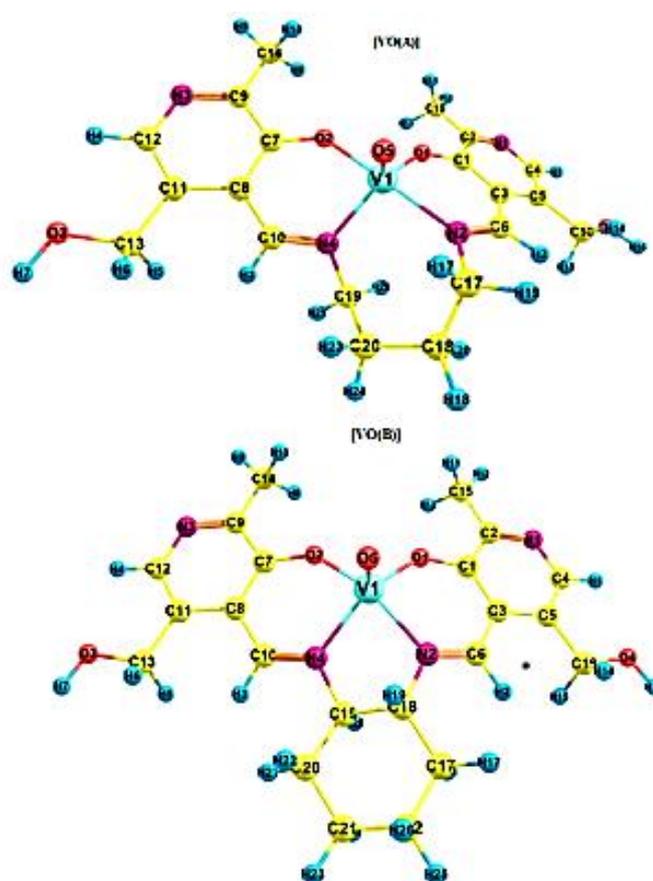
Les activités antibactériennes et antifongiques *in vitro* sur différentes espèces de bactéries pathogènes (*Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, *serover typhi*, *Staphylococcus aureus* et *Bacillus subtilis*) et quelques types de champignons ont été étudiés et discutées. Une activité significative contre toutes les souches bactériennes est comprise entre 57 et 90 %. Une bonne activité antifongique de 78 % a été marquée contre *l'Aspergillus flavus* et les essais de cytotoxicité ont révélé que les complexes sont inactifs contre *l'Artémia salina*.

Ghorbani *et al.* [40] ont synthétisé et caractérisé par plusieurs méthodes expérimentales deux complexes vanadyliques des bases de Schiff, le 4,4'-[1,4-butanediylbis-[(E)-nitrilométhylidène]]bis[5-hydroxy-6-méthyl-3-pyridineméthanol] et le trans-4,4'-[1,2-cyclohexanediylbis-[(E)-nitrilo-méthylidène]]bis[5-hydroxy-6-méthyl-3-pyridineméthanol] constituent des agents chélatants pour ces complexes.



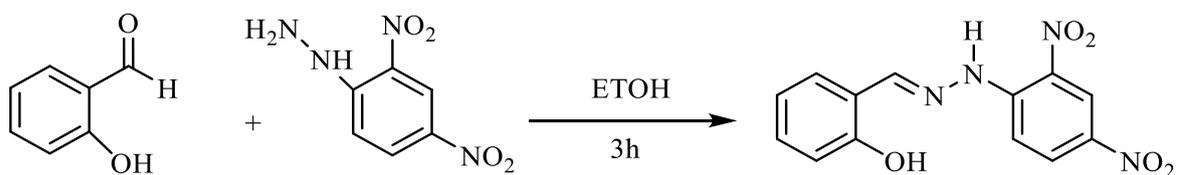
*Figure I.16. Structures des complexes d'oxovanadium de Ghorbani.*

L'optimisation de la géométrie des structures est montrée dans la figure I.17. Dans la géométrie carrée-pyramidale du  $[VO(L)]$ , la position apicale est occupée par un ligand oxo. Les deux complexes présentent des activités significatives de piégeage des radicaux libre. Les test DPPH montre une activité de l'ordre de 75 % égale à celle du BHA pour le complexe avec un pont  $C_6H_8$  et 80 % pour le complexe ayant un pont  $C_6H_9$  encore plus élevé que la référence BHA à des faibles concentrations.



**Figure I.17.** Optimisation géométrique des deux complexes d'oxovanadium de Ghorbani [40].

Dans une récente étude menée par Hussein *et al.* [41], des nouveaux complexes métalliques de Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), V(II) et Au(III) ont été synthétisés avec une base de Schiff dérivée du salicylaldéhyde et le 2,4-dinitrophénylhydrazine. La caractérisation a été effectuée par les méthodes spectroscopiques usuelles à savoir l'UV-Vis et IR-TF.



**Schéma I.10.** Synthèse de ligand base de Schiff dérivée du salicylaldéhyde et le 2,4-dinitrophénylhydrazine [41].

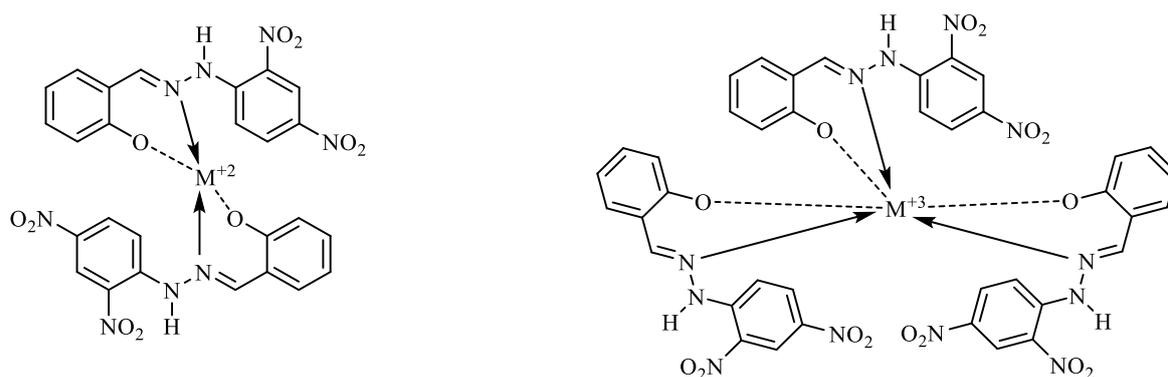


Figure I.18. Structures des complexes synthétisés [41].

Ce ligand et ses complexes métalliques ont été testés pour leurs activités antimicrobiennes, cytotoxiques et anti-oxydantes. Des résultats significatifs ont été obtenus pour tous les composés synthétisés. Le complexe de vanadium montre un pourcentage d'inhibition avoisine 10 % pour une concentration de 10 ppm et 50 % pour la concentration 50 ppm dans le test DPPH. Le complexe de cuivre a montré une activité antifongique élevée contre en premier lieu le *C. albicans*, suivi par *R. stolonifer*, *T. viride* et *A. nigar* et le nickel contre *C. albicans*, et *R. stolonifer*.

#### I.4.2. Applications en catalyse

L'intérêt major de catalyser les réactions pour optimiser les processus chimiques et industrielles implique la communauté scientifique intéressée par ce domaine en continuelle recherche et exploitation de nouvelles structures des complexes des métaux de transition et principalement celle avec des ligands base de Schiff en raison de ses propriétés catalytiques. Les complexes des métaux de transitions dont l'ion métallique possédant des états d'oxydation généralement élevé et stable sont des sites actifs pour la fixation des substrats en favorisant le processus en question.

La solubilité possible des complexes des métaux de transition comme le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt et l'oxovanadium dans des milieux aqueux et organiques les rendent composés de choix dans les réactions en phase homogène. Cette partie cite et illustre des exemples d'application des complexes dans la catalyse homogène de différentes réactions à titre d'exemple l'oxydation des alcools et l'époxydation des oléfines citées largement dans la littérature.

## I.4.2.1. Oxydation des alcools

Une série de complexes de base de Schiff de ruthénium(II)  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}_4)$ , tri, tétra, bi et mono dentés ont été élaboré par Bhowon *et al.* [42]. Les bases de Schiff utilisées sont issues de la condensation du salicylaldéhyde avec le 1,2-diaminobenzène (1a), le 3,4-diaminotoluène (2a), le 1,2-diaminocyclohexane (3a), le 2-aminophénol (4a), la p-toluidine (5a), l'acide 4-aminobenzoïque (6a) et par condensation du 4-chlorobenzaldéhyde avec l'acide 4-aminobenzoïque (7a). Les complexes de ruthénium(II) se sont avérés être des catalyseurs efficaces pour l'oxydation des alcools primaires et secondaires en aldéhydes et cétones, mais sans succès pour l'oxydation des alcènes en présence de N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMO) comme co-oxydant.

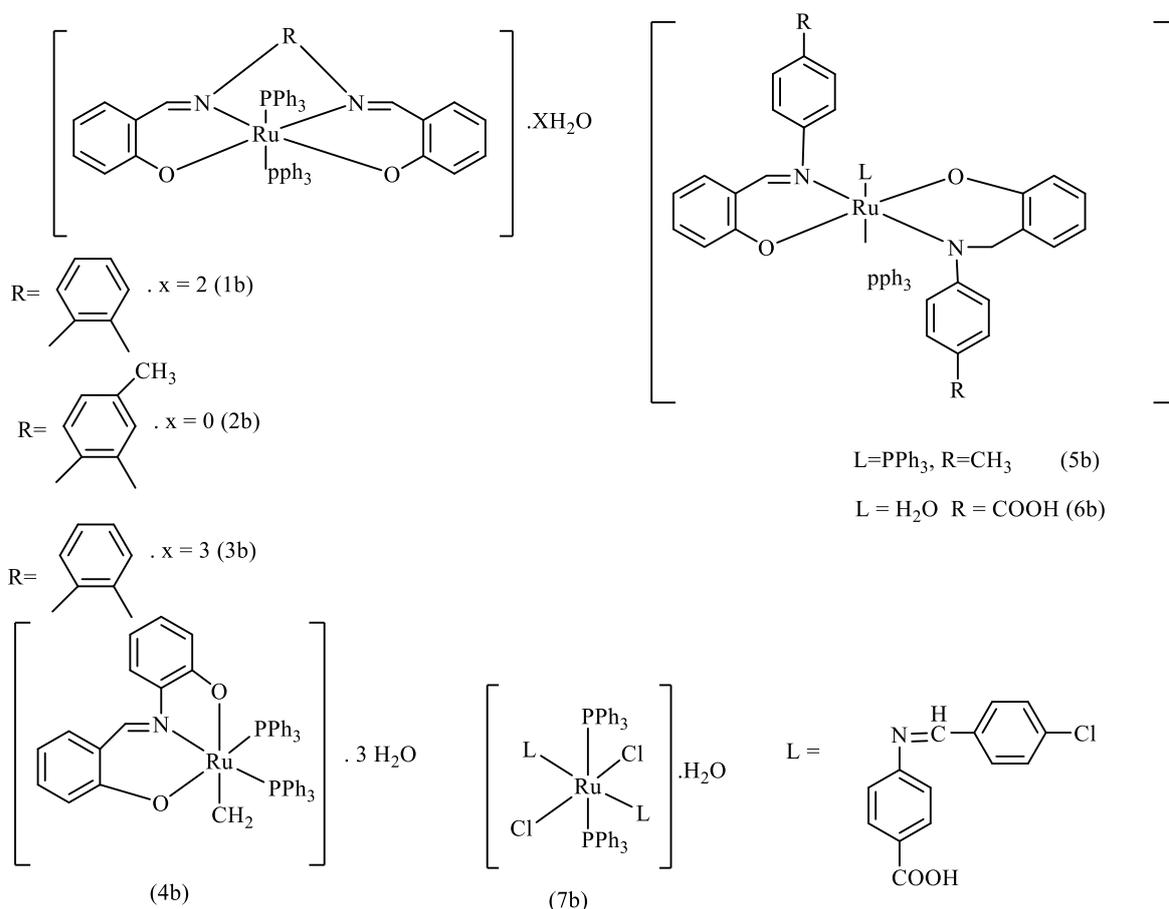
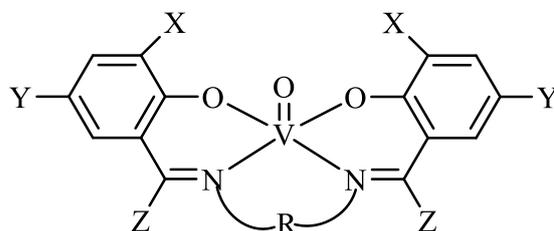


Figure I.19. Complexes de Ruthénium élaboré par Bhowon *et al.* [42].

## I.4.2.2. Epoxydation des oléfines

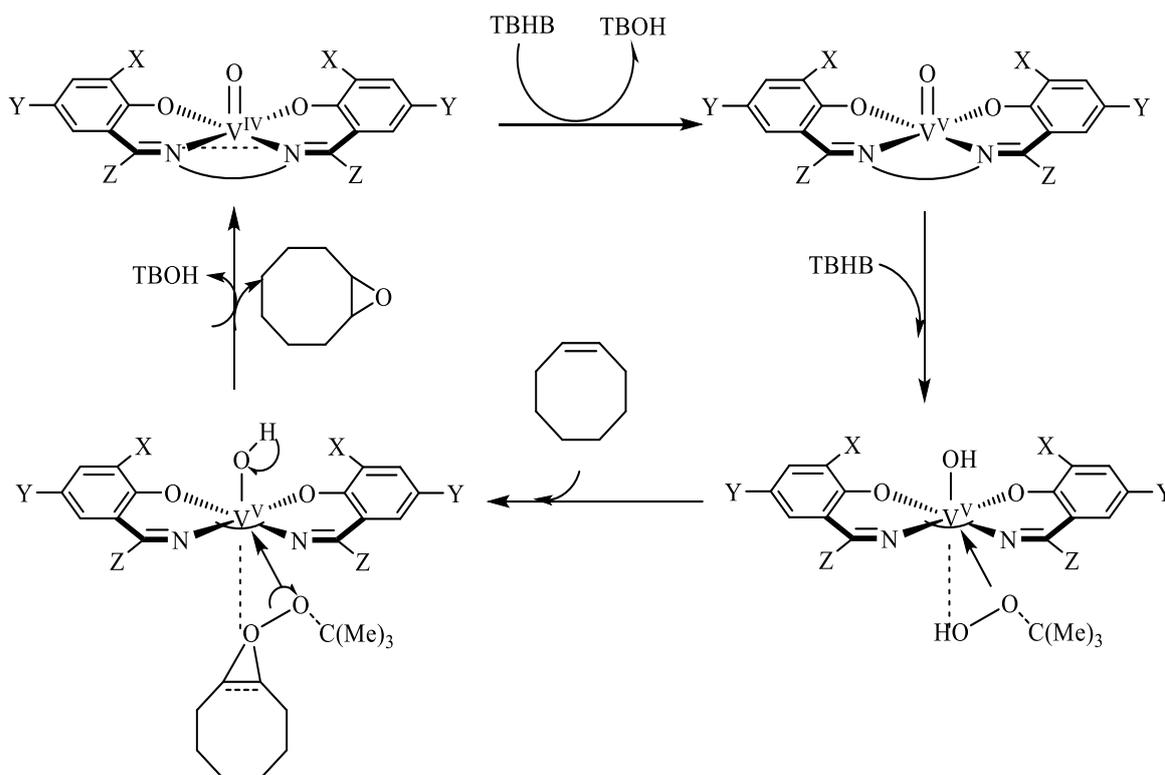
Une méthode catalytique pratique pour l'oxydation efficace des oléfines à l'aide d'hydroperoxyde de tert-butyle catalysée par des complexes tétradentate base de Schiff-VO(IV) N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été développée par Rayat *et al* [43].



Complexe	X	Y	Z	R
VO {salen-1,3-po(5-Cl) <sub>2</sub> } (1)	H	Cl	Me	-CH <sub>2</sub> CH(Me)-
VO {salen-1,3-po(3-OMe) <sub>2</sub> } (1)	OMe	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -

**Figure I.20.** Structure générale des complexes Rayat [43].

L'utilisation de ces systèmes catalytiques pour l'oxydation du cyclooctène donne l'époxyde comme seul produit avec des rendements allant jusqu'à 98% tandis que l'oxydation du styrène produit de l'oxyde de styrène et du benzaldéhyde comme produits principaux avec d'excellents rendements (100%). L'efficacité des catalyseurs est fortement influencée par la nature du solvant, le temps de réaction, la température, la concentration en hydroperoxyde de tert-butyle et également la concentration en catalyseur.



**Schéma I.11.** Mécanisme d'oxydation de cyclooctène.

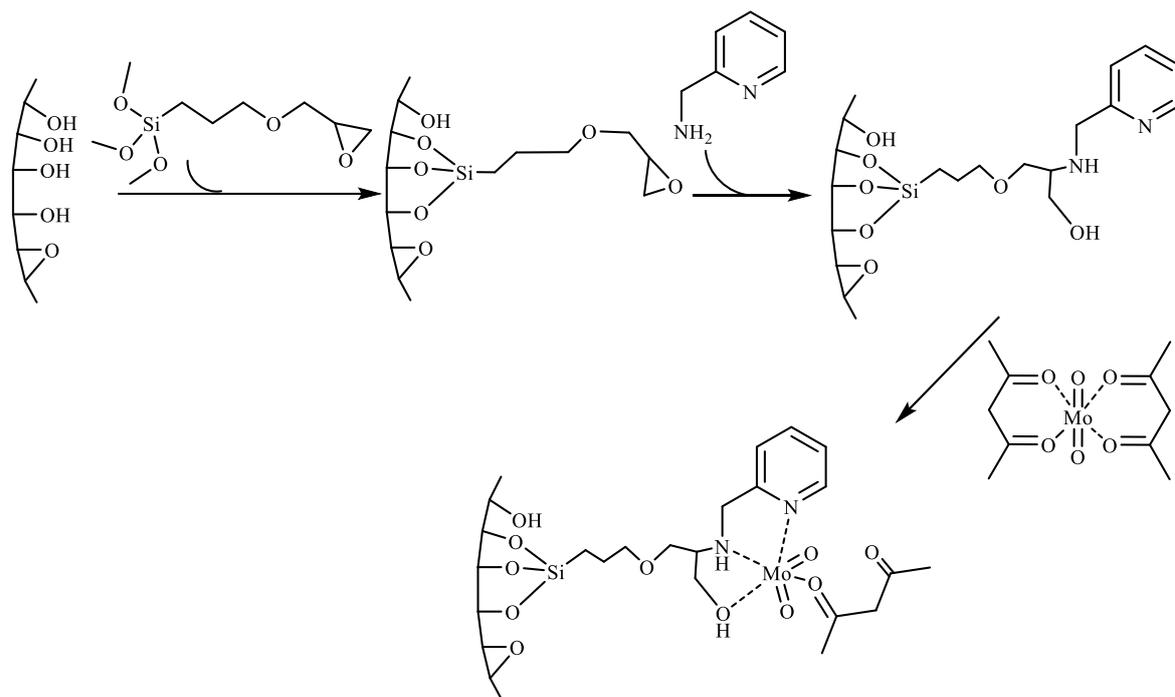
Dans le mécanisme d'oxydation du styrène et après addition de tert-butylhydro-peroxyde TBHP, l'oxovanadium(IV) du complexe est oxydé en premier lieu en oxovanadium(V) ensuite une autre molécule de TBHP sera activée par coordination au centre de l'oxovanadium(V), par conséquent, un intermédiaire alkylperoxydique sera formé et ensuite l'attaque nucléophile de l'oléfine sur l'atome d'oxygène électrophile lié de manière covalente à l'oxovanadium(V) conduit à la formation du styrène.

#### I.4.2.3. Catalyse hétérogène

L'avantage de catalyser les réactions en phase hétérogène est de faciliter la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même. Les bases de Schiff peuvent être utilisées pour fonctionnaliser des supports catalytiques.

Moreno *et al.* [44] ont fonctionnalisé un matériau de type silice mésostructuré (SBA-15) par une méthodologie post-synthétique avec des complexes bases de Schiff de Mo pour fournir une activité catalytique dans les réactions d'époxydation. Ainsi, des fonctionnalités glycidoxypropyle ont d'abord été fixées à la surface de SBA-15, suivies de la réaction des groupes oxirane immobilisés avec la 2-amino propyl pyridine. Cette réaction a permis l'obtention de ligands (hydroxypropyl)-2-aminométhyl pyridine, directement attachés à la

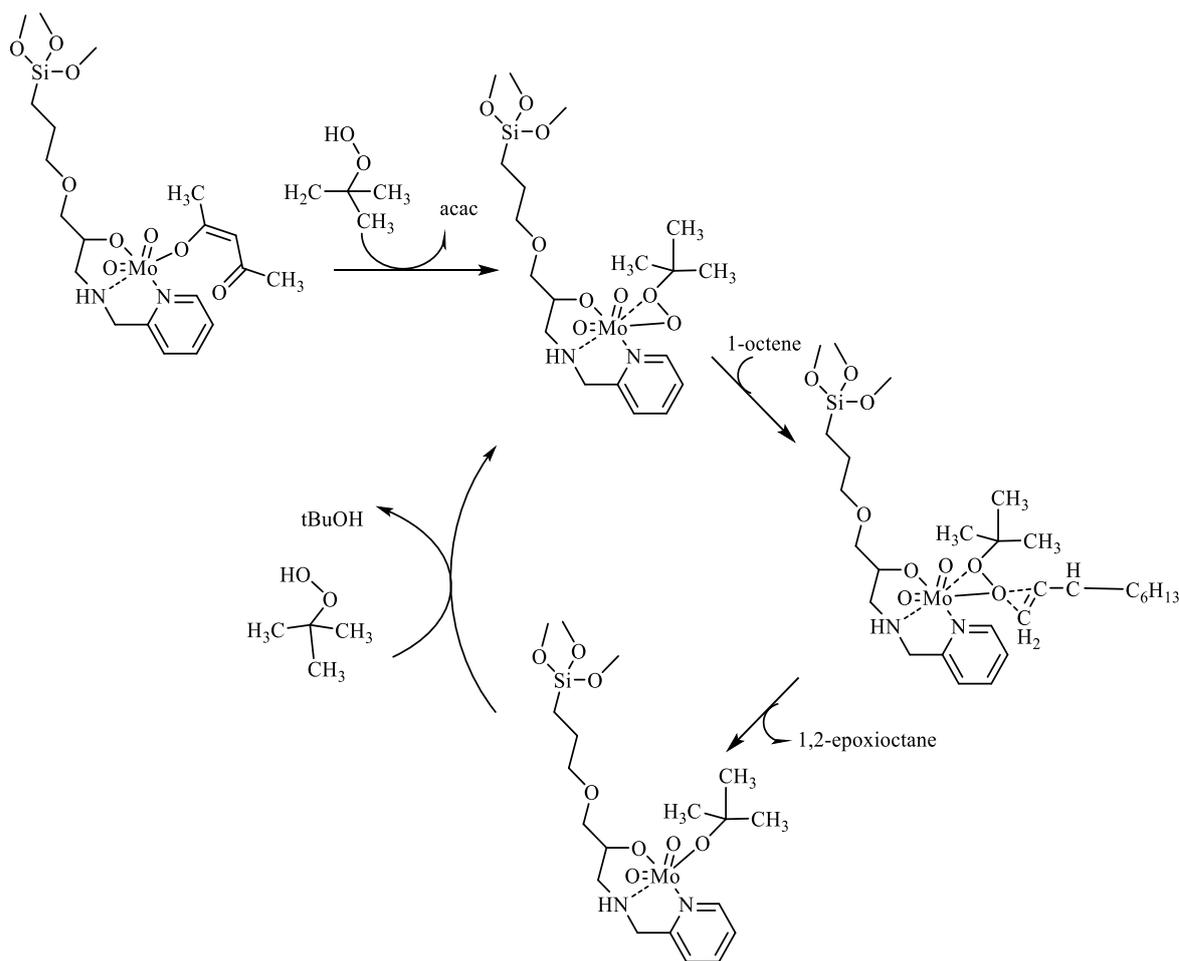
surface du SBA-15 à base de silice mésoporeuse, qui ont abouti à d'excellents ligands chélatants pour immobiliser les espèces dioxo molybdène.



**Schéma I.12.** Synthèse du Molybdène fonctionnalisé par Moreno et al. [44].

Ces matériaux ont présenté une activité catalytique intrinsèque élevée dans l'époxydation du 1-octène avec des hydroperoxydes organiques dans une grande variété de conditions dont le solvant de réaction ainsi que la nature de l'hydroperoxyde organique ont exercé une influence considérable sur l'activité catalytique de ces substances hétérogènes.

Les solvants non polaires ont fourni de bons rendements d'époxyde avec une efficacité élevée dans l'utilisation de l'oxydant, mais les solvants polaires ont diminué l'activité catalytique des complexes base de Schiff supportés. Ces résultats ont été attribués à la compétition avec le solvant, lorsqu'il est polaire, pour se lier aux sites métalliques, évitant ainsi la formation du cycle hydroperoxométal et l'époxydation de l'oléfine.



**Schéma I.13.** Mécanisme d'époxydation de 1-octene.

### I.4.3. Applications en électro-catalyse

Le terme électro-catalyse est utilisé pour la catalyse hétérogène de réactions de transfert de charge se produisant à une interface électrode-électrolyte. Les vitesses de ces réactions sont influencées par la nature du substrat, la présence d'un champ électrique à travers l'interface électrode-électrolyte et par la nature de l'électrolyte. La vitesse de la réaction en électrocatalyse est mesurée par la densité de courant au niveau de l'électrode [43].

#### I.4.3.1. Modèle cytochrome P-450 dans l'électro-catalyse

En électrocatalyse, un grand nombre de réactions sont catalysées par des complexes des métaux de transition base de Schiff contenant des sites actifs suivant un modèle mimique de l'enzyme de la monooxygénase cytochrome P-450. Cette enzyme est capable d'incorporer l'un des deux atomes d'oxygène d'une molécule d'O<sub>2</sub> dans une grande variété de substrats avec une réduction concomitante de l'autre atome d'oxygène de deux électrons en H<sub>2</sub>O [45].

Fethi Bedioui [46–48] est l'un des premiers chercheurs qui ont entamé ce domaine par les fameux métalloporphyrines. Les dérivés pyrroliques des métalloporphyrines ont été électro polymérisés par voltammétrie cyclique donnant lieu à des films polymériques conducteurs et contenant des sites actifs. L'oxydation biomimétique des hydrocarbures selon le modèle cytochrome P-450 est réalisée suivant un cycle où l'atome l'oxygène est transféré d'une molécule oxydante telle que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou directement de la molécule  $\text{O}_2$  après sa réduction par deux électrons sur le site métallique de la porphyrine avec formation d'un super oxo.

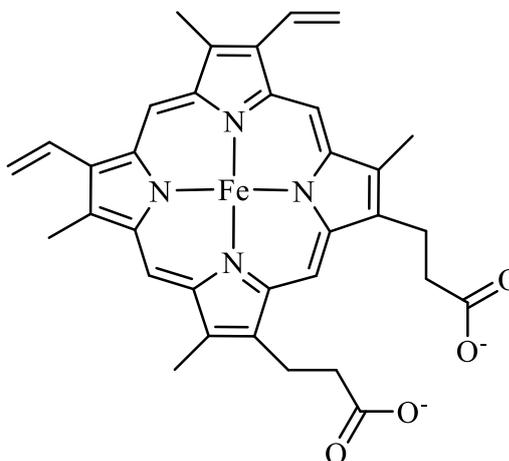


Figure I.21. Protoporphyrine IX [45].

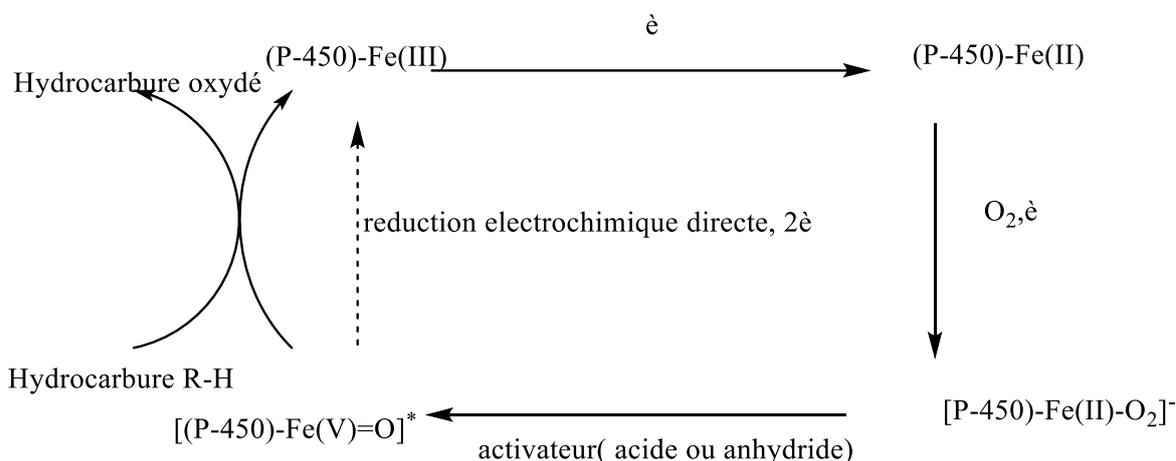
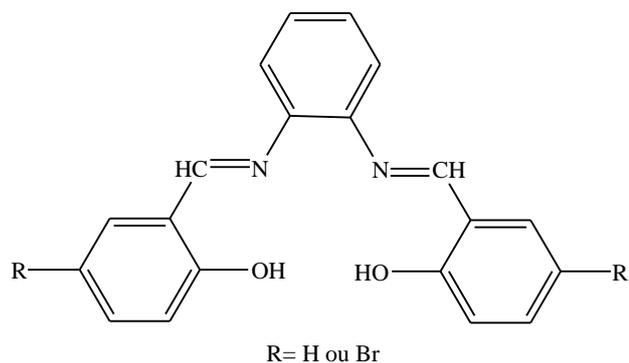


Schéma I.14. Cycle catalytique simplifié de l'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire et cytochrome P-450 ou ses modèles synthétique [47,48].

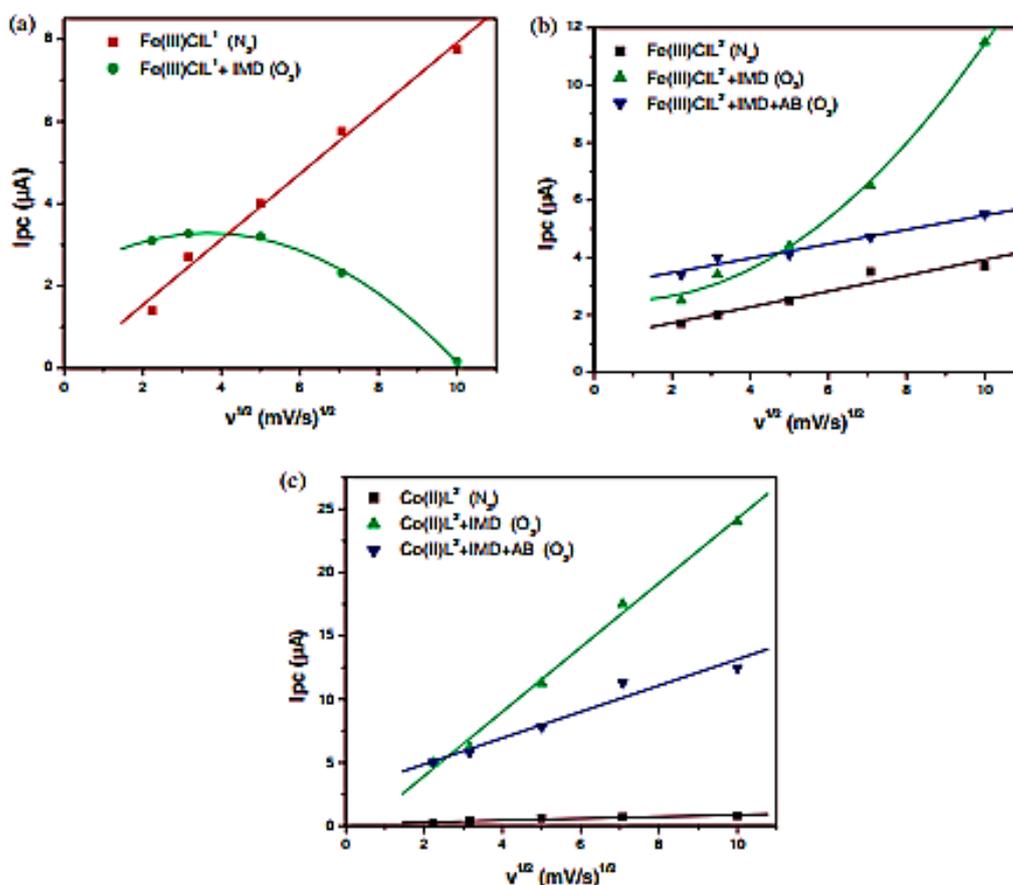
Dans le même contexte, Ourari *et al.* [49] ont synthétisé des complexes de fer et de Cobalt avec deux ligands  $\text{H}_2\text{L}_1$  et  $\text{H}_2\text{L}_2$  préparés à partir de salicylaldéhyde ou de 5-bromosalicylaldéhyde réagissent avec le 2,3-diaminophénol respectivement. Ces ligands

conduisent à quatre complexes :  $\text{Fe(III)ClL}_1$ ,  $\text{Fe(III)ClL}_2$ ,  $\text{Co(II)L}_1$ ,  $\text{Co(II)L}_2$ . Les structures de ces complexes ont été déterminés par spectroscopie de masse, infrarouges et électroniques.



**Figure I.22.** Ligands tétradentates synthétisés par A. Ourari [49].

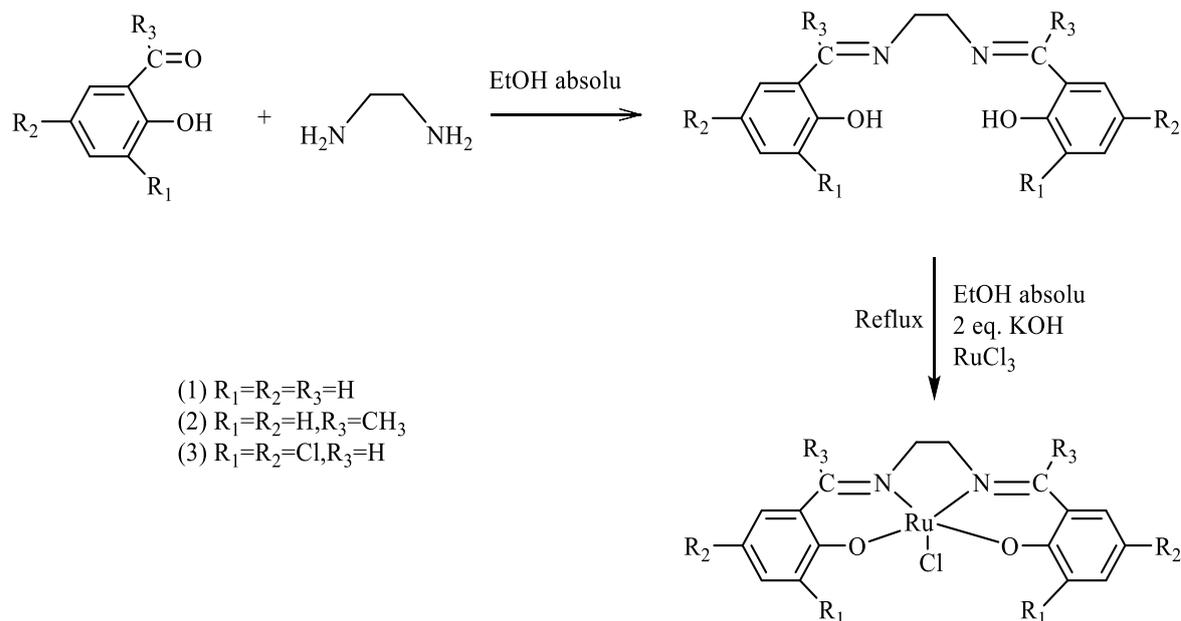
La voltammétrie cyclique dans le diméthylformamide (DMF) montre que le  $\text{Fe(III)ClL}_1$  présentait un couple redox réversible  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  tandis que les trois autres complexes montraient des systèmes quasi-réversibles. Le comportement de certains de ces complexes en présence de dioxygène et la comparaison avec le cytochrome P450 sont décrits.



**Figure I.23.** Variation du courant cathodique en fonction de  $v^{1/2}$  de :  $Fe(III)CIL_1$  (a),  $Fe(III)CIL_2$  (b), et  $Co(II)L_2$  (c).

Les complexes donnent des courants catalytiques inhabituels avec des intensités de courant cathodique amélioré jusqu'à un ratio de 11,36. Les rapports  $i_{pc}(O_2) / i_{pc}(N_2)$  des 4 dibromés sont presque stable et indépendants vis-à-vis de la vitesse de balayage, ceci est en accord avec une bonne stabilité du catalyseur selon la littérature. Par conséquent, ces complexes peuvent être utilisés comme catalyseurs pour l'époxydation d'oléfines ou l'oxydation d'hydrocarbures à l'aide d'oxygène moléculaire.

Un exemple des complexes de Ruthénium [50] (Schéma I.15) avec trois différents ligands ont été étudiés par voltamétrie cyclique pour élucider ses pouvoirs catalytiques en présence de l'oxygène moléculaire. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans l'acétonitrile contenant du TBAP à une concentration de 0,1M, comme sel support avec une vitesse de balayage de l'ordre de 25 mV/s sur une électrode en carbone vitreux.



*Schéma I.15. Synthèse des complexes de Ruthénium [50].*

En présence de l'oxygène moléculaire et le 1-méthylimidazole ou le 2-méthylimidazole, les voltammogrammes montrent une croissance du courant cathodique. Il a également été révélé que la formation de sous-produits tels que les  $\mu$ -oxodimères sont avantageusement évités avec le Ru(III)-complexes. En présence d'anhydride benzoïque, les courants électrocatalytiques  $I_{pc}(O_2)/I_{pc}(N_2)$  sont remarquablement exaltés. Par conséquent, ces complexes Ru(III) peuvent fonctionner comme de bons catalyseurs dans l'oxydation biomimétique ou comme capteurs d'oxygène fonctionnant avec une sensibilité élevée.

Le mécanisme d'action de ces complexes proposé pour l'oxydation des hydrocarbures ou l'époxydation des oléfines par activation de l'oxygène moléculaire est représenté en schéma I.16.

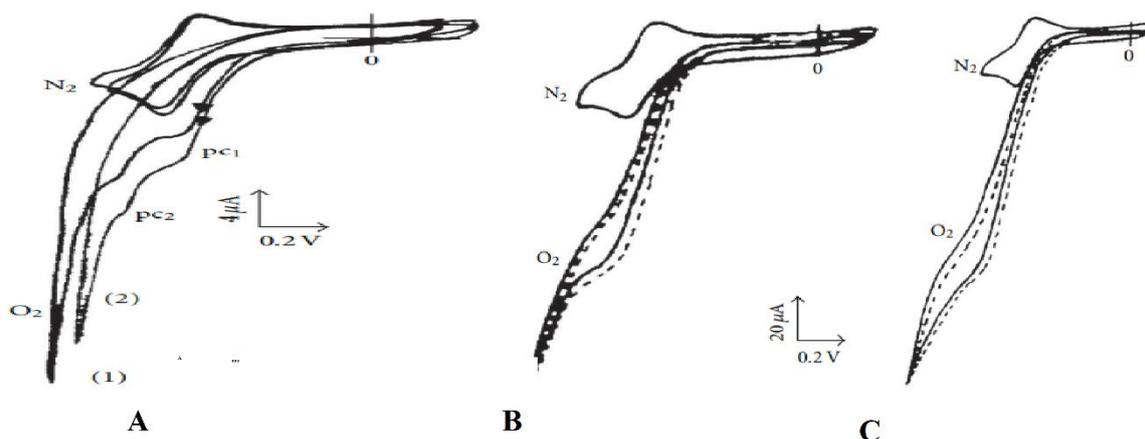


Figure I.24. Propriétés électrocatalytiques du complexe de Ru(III)Cl<sub>3</sub> 10<sup>-3</sup>M dans CH<sub>3</sub>CN en présence de 1-méthylimidazole à une vitesse de 100mV/s.

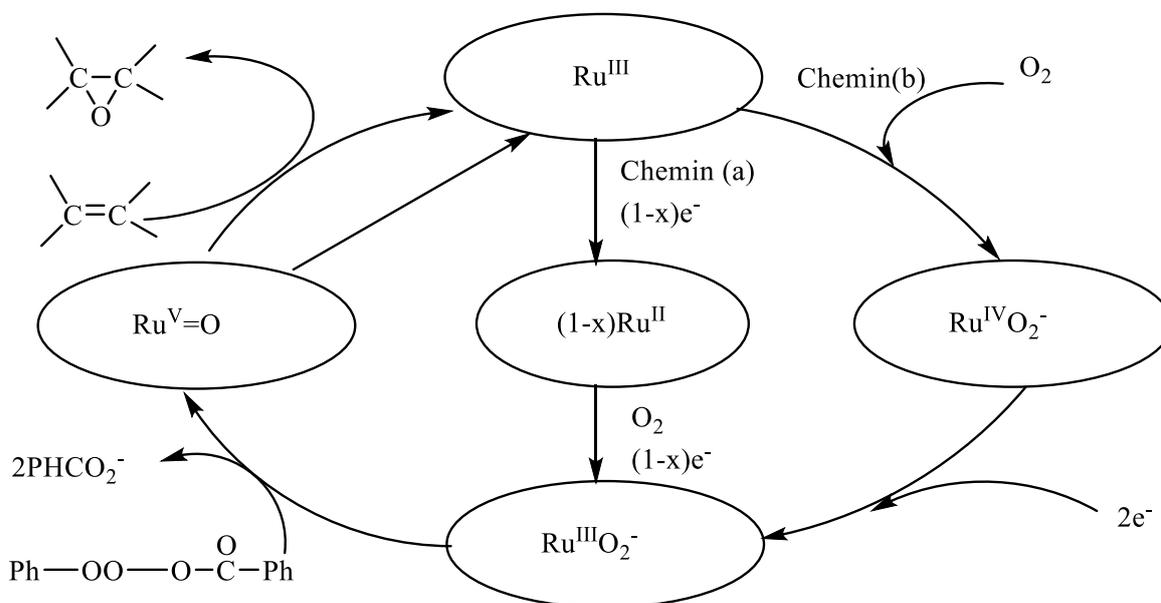
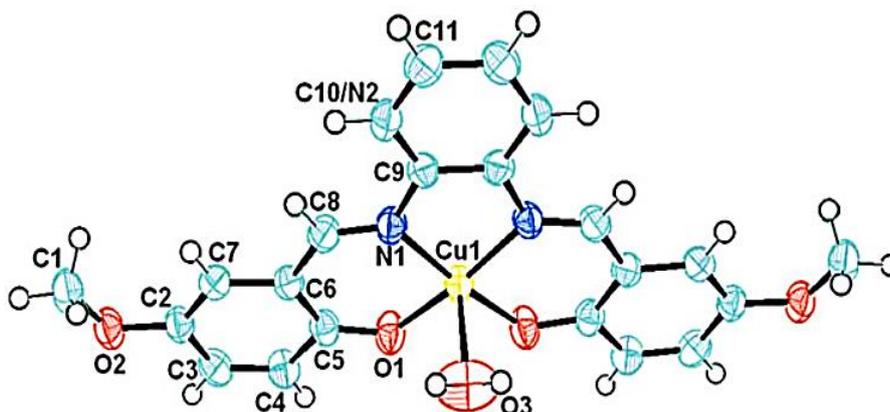


Schéma I.16. Cycle catalytique proposé pour l'oxydation des hydrocarbures ou l'époxydation des oléfines pour les complexes de Ruthénium [50].

### I.4.3.2. Electro-catalyse homogène

#### ➤ Oxydation des alcools

Dans un travail mené par Benramdane *et al.* [51], l'oxydation des alcools par des complexes de cuivre et de nickel a été effectuée par voltammétrie cyclique dans une solution de DMF contenant le TBAP 0.1 M comme sel support.



**Figure I.25.** Représentation ORTEP du complexe de cuivre de Benramdane et al. [51].

Pour l'oxydation du méthanol on peut dire que lorsque la molécule est utilisée comme substrat sans aucun catalyseur, son pic d'oxydation est observé à des potentiels plus anodiques alors qu'en présence de catalyseur, le pic d'oxydation est significativement décalé vers des potentiels moins anodiques. Ainsi, la différence résultante des valeurs de potentiel indique que l'oxydation du méthanol est une réaction électro-catalytique. On note une augmentation continue de pic d'oxydation lorsque la concentration de l'alcool a augmenté, indiquant que tous les sites catalytiques sont saturés.

#### ➤ Réduction du bromocyclopentane

Un complexe de cuivre dont la représentation ORTEP est donnée ci-dessous a été synthétisé et caractérisé par les différentes techniques de caractérisation [52]. L'activité catalytique de ce complexe en milieux électrocatalytiques homogènes semble être efficace pour l'électroréduction du bromocyclopentane. Le voltammogramme cyclique de l'étude montre une importante exaltation du pic de réduction dans les conditions catalytiques. En absence du complexe, le bromocyclopentane réduit à une valeur de potentiel de 2.5 V/ECS. En présence du catalyseur, la réduction s'effectue aux faibles valeurs de potentiel.

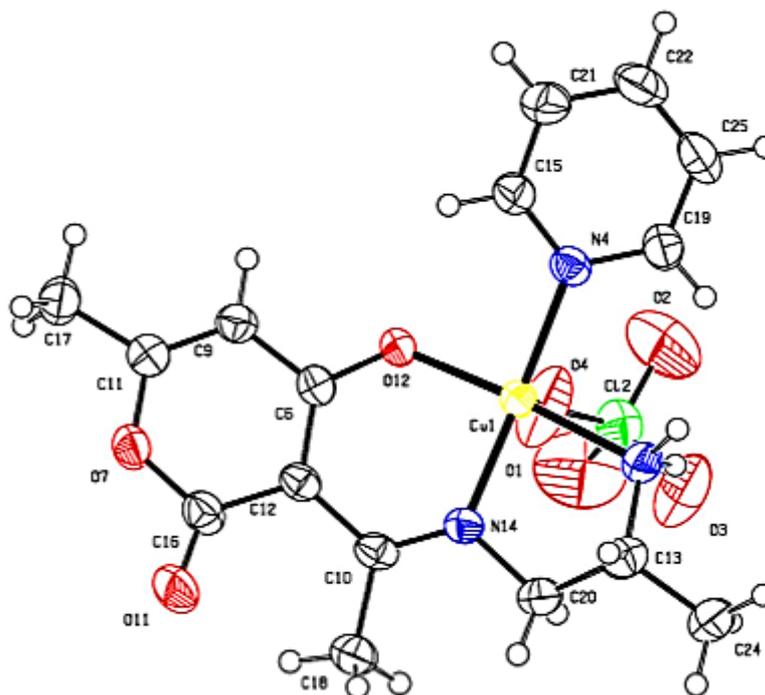
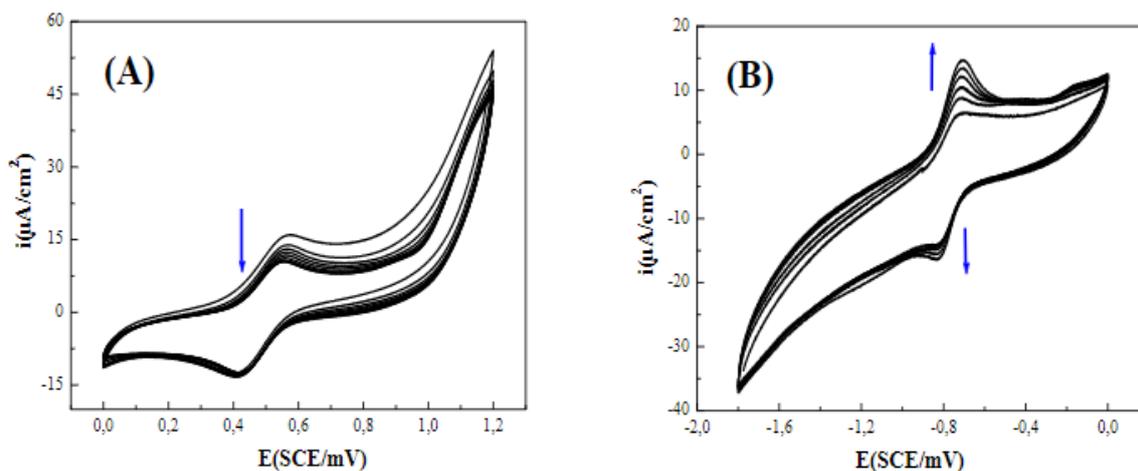


Figure I.26. Présentation ORTEP du complexe de cuivre [52].

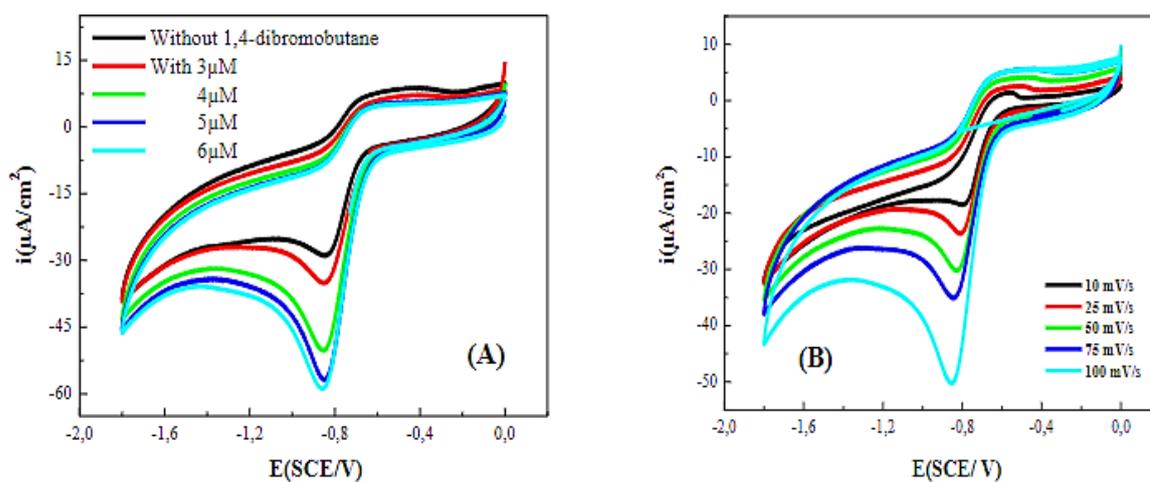
#### I.4.3.3. Electro-catalyse hétérogène

Dans notre laboratoire, plusieurs chercheurs ont élaboré des électrodes modifiées par polymérisation dans le but de les utiliser dans les réactions d'oxydation ou de réduction.

De nouveau complexe de cuivre(II) base de Schiff asymétrique tétradenté, a été préparé à partir d'un ligand base de Schiff tridenté (HL) et d'une molécule de pyridine par Bounab *et al* [53]. Ce complexe a été identifié par diverses méthodes de caractérisation physico-chimiques telles que l'analyse élémentaire, la TF-IR, l'UV-Vis, l'analyse XPS et la thermogravimétrie (TG/DTG). Le comportement électrochimique du complexe de cuivre(II) a été étudié par voltammétrie cyclique dans le N, N-diméthylformamide (DMF). Ces expériences ont permis d'obtenir de nouveaux films polymères conducteurs, préparés par cyclage successif aux potentiels appropriés. Ces films polymères contenant des centres métalliques ont été étudiés pour évaluer leurs performances électro-catalytiques dans lesquelles des ions cuivre(II) ont été utilisés comme électrocatalyseurs dans des conditions hétérogènes pour l'électroréduction du 1,4-dibromobutane.

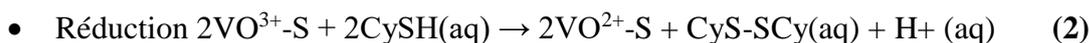


**Figure I.27.** Film de Poly-[Cu(L)(Py)(2Cl)] obtenu sur carbone vitreux GC de complexe de Cu(L)(Py)(2Cl) par balayage de potentiel de 0.0 to +1.2 (A) de 0 à -1.8 V/SCE (B) à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



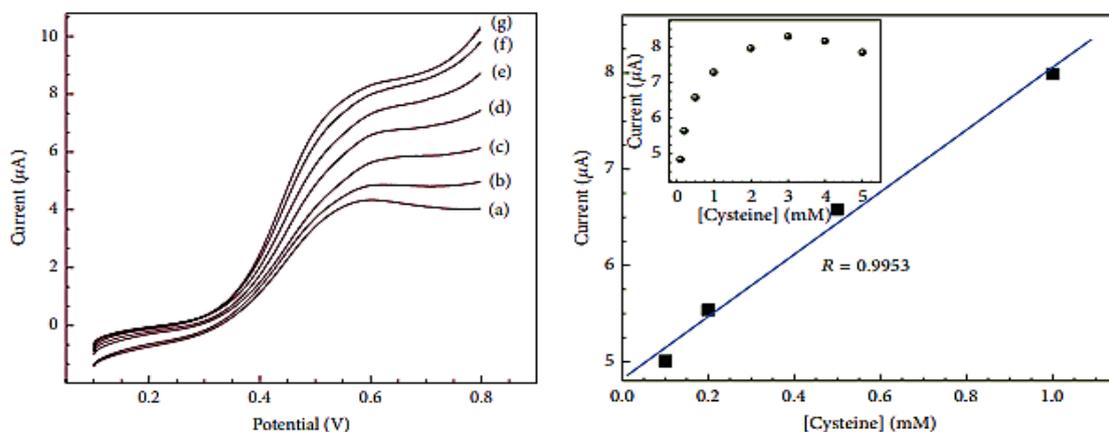
**Figure I.28.** Voltammogramme cyclique de poly-[Cu(L)(Py)(2Cl)] : (A) à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mVs}^{-1}$  avec différentes concentrations of 1,4-dibromobutane ; (B) enregistré avec  $3 \mu\text{M}$  solutions de 1,4-dibromobutane à différentes vitesses de balayage.

Dans un travail présenté par Sonker *et al.* [54], un complexe d'oxovanadium(IV) salen est immobilisé sur des électrodes de carbone vitreux modifiée. Cette électrode a été préparée par le dépôt d'une goutte de  $20 \mu\text{l}$  contenant 0.2% de complexe et 0.05 % de polystyrène comme liant. L'évaporation du solvant conduit à la formation d'un film qui va oxyder électro-catalytiquement la cystéine en cystine à de faibles potentiels d'oxydation. Le mécanisme proposé pour l'oxydation de la cystéine est le suivant :



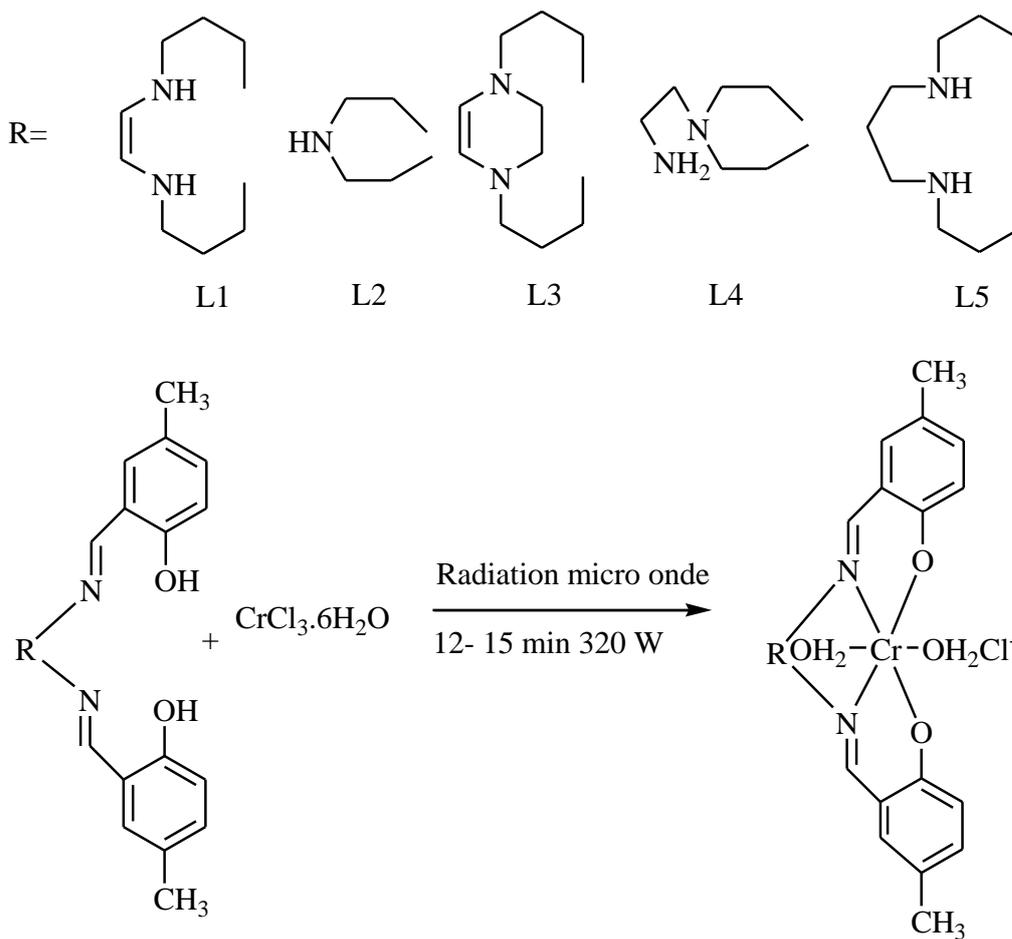
En présence d'oxovanadium(IV) salen, un courant d'oxydation accru est observé en raison de l'oxydation efficace de la cystéine par l'espèce d'oxovanadium(V) salen électrogénérée.

Le courant d'oxydation varie linéairement avec la concentration de cystéine de 0,1 à 1,0 mM. Ce processus électrocatalytique conduit à une énorme augmentation du courant d'oxydation qui peut être utilisé pour la détermination sensible de la cystéine présente dans la solution aqueuse. Le courant d'oxydation varie linéairement avec la concentration de cystéine de 0,1 à 1,0  $\mu\text{M}$ . L'électrode modifiée à bonne sensibilité et faible limite de détection. Ces propriétés font de l'oxovanadium(IV) salen un électrocatalyseur efficace pour le dosage de la cystéine.



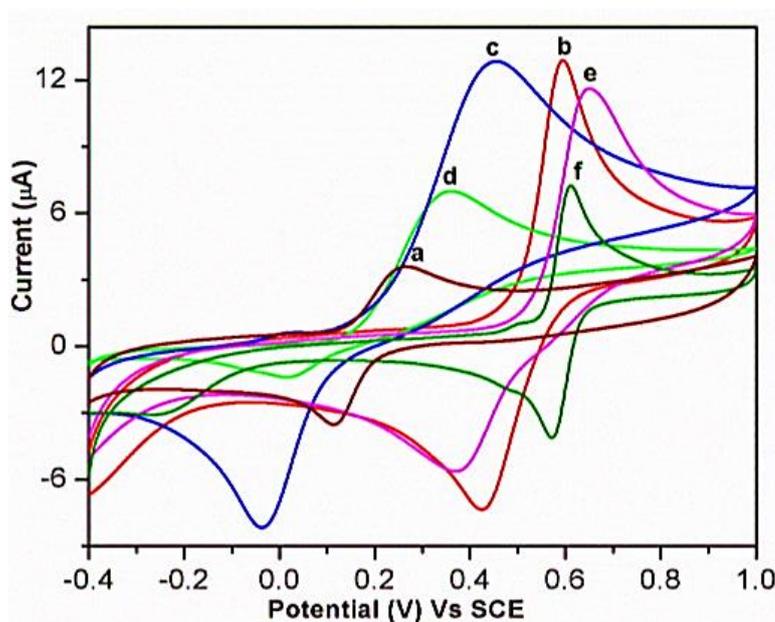
**Figure I.29.** Voltammétrie linéaire de l'électrode de carbone vitreux et la variation du courant de pic d'oxydation avec des concentrations en cystéine (de 0 à 3.0 mM (de a à g, respectivement) à une vitesse de balayage de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ ).

Une série de complexes de chrome(III) à base de Schiff acycliques ont été synthétisés à l'aide d'une méthode d'irradiation par micro-ondes [55]. Les complexes ont été caractérisés sur la base d'analyses élémentaires, d'analyses spectrales telles que les spectroscopies UV-Visible, infrarouge à transformée de Fourier (TR-IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI).



*Schéma I.17. Synthèse des complexes de Chromes.*

L'électrode modifiée a été préparée par électropolymerisation du complexe de chrome sur l'électrode de carbone vitreux de la manière suivante : un prétraitement électrochimique de l'électrode a été effectué, d'abord par l'application d'un potentiel fixe de +0,5 V par rapport à l'ECS pendant 300 s, suivi d'un balayage de potentiel (20 cycles) entre -1,5 et +1,5 V à une vitesse de balayage de 50 mVs<sup>-1</sup> dans une solution d'acide sulfurique 0,1 M et d'acétonitrile. Après, une électropolymérisation le film polymérique sera bien rincé.



**Figure I.30.** Voltammogrammes cycliques de (a) électrode CV. seule, (b)  $[CrL_1(H_2O)_2]^+/CV$ , (c)  $[CrL_2(H_2O)_2]^+/CV$ , (d)  $[CrL_3(H_2O)_2]^+/CV$ , (e)  $[CrL_4(H_2O)_2]^+/CV$  et (f)  $[CrL_5(H_2O)_2]^+/CV$  en présence de  $10^{-4} M$  Catéchol à une vitesse de balayage de  $50 mV s^{-1}$  [55].

## I.5. CONCLUSION

Comme on le voit, les complexes bases de Schiff sont largement cités et étudiés et il existe une littérature très riche et variée sur l'intérêt de la synthèse des ligands bases de Schiff polydentates et leurs complexes de métaux de transition. Une multitude de structures variées avec plusieurs types de métaux de transition sont synthétisées par des chercheurs à travers le monde au fil des années. La stabilité et leurs diverses applications dans plusieurs domaines offrent à ces composés cette grande importance, ce qui fait que leur synthèse ne cesse de s'accroître. Il est à noter que les complexes métaux de transition-bases de Schiff symétriques sont plus présents dans la littérature que leurs homologues non symétriques. Les études catalytiques et électrocatalytique de ces complexes ont révélé le pouvoir catalytique intéressant vis-à-vis des réactions en phase homogène ou hétérogène sur des électrodes modifiées. En plus ces structures de complexes ont montré aussi des activités biologiques multiples.

## Références bibliographiques

- [1] D. Aggoun, A. Ourari, R.R.-Rosas, E. Morallon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *184*, 299–307.
- [2] H. Schiff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1870**, *154*, 1–39.
- [3] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M. R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *136*, 625–634.
- [4] M. Bagherzadeh, M. Amini, *Journal of Coordination Chemistry* **2010**, *63*, 3849–3858.
- [5] C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boubliia, A. S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma, Y. Benguerba, *Inorganic Chemistry Communications* **2023**, *150*, 110451.
- [6] A. S. Abo Dena, *Russ J Appl Chem* **2014**, *87*, 383–396.
- [7] P. P. Hazari, A. K. Pandey, S. Chaturvedi, A. K. Tiwari, S. Chandna, B. S. Dwarakanath, A. K. Mishra, *Chemical Biology & Drug Design* **2012**, *79*, 223–234.
- [8] R. J. DiRisio, J. E. Armstrong, M. A. Frank, W. R. Lake, W. R. McNamara, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10418–10425.
- [9] Y. Ouennoughi, H. E. Karce, D. Aggoun, T. Lanez, R. Ruiz-Rosas, B. Bouzerafa, A. Ourari, E. Morallon, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *848*, 344–351.
- [10] M. Dolaz, V. McKee, S. Uruş, N. Demir, A. E. Sabik, A. Gölcü, M. Tümer, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *76*, 174–181.
- [11] B. Kaya, K. Kaya, A. Koca, B. Ülküseven, *Polyhedron* **2019**, *173*, 114130.
- [12] Y. Leng, J. Liu, P. Jiang, J. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *239*, 1–7.
- [13] R. Alsabra, L. Radwan, *Chemistry and Materials Research* **2016**, *8*, 76.
- [14] S. Sasi, M. Sithambaresan, M. R. P. Kurup, H.-K. Fun, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2643–2650.
- [15] X. Dong, Y. Li, Z. Li, Y. Cui, H. Zhu, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2012**, *108*, 22–29.
- [16] G. More, D. Raut, K. Aruna, S. Bootwala, *Journal of Saudi Chemical Society* **2017**, *21*, 954–964.
- [17] B. Mabad, P. Cassoux, J. P. Tuchagues, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1420–1431.

- [18] P. Pfeiffer, Th. Hesse, H. Pfitzner, W. Scholl, H. Thielert, *J. Prakt. Chem.* **1937**, *149*, 217–296.
- [19] J.-P. Costes, G. Cros, J.-P. Laurent, *Inorganica Chimica Acta* **1985**, *97*, 211–216.
- [20] J.-P. Costes, M. I. Fernandez-Garcia, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *237*, 57–63.
- [21] D. M. Boghaei, S. Mohebi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5357–5366.
- [22] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84–130.
- [23] S. P. Varkey, C. Ratnasamy, P. Ratnasamy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *135*, 295–306.
- [24] A. Ourari, L. Baameur, M. A. Khan, G. Bouet, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1736–1739.
- [25] B. Fan, H. Li, W. Fan, C. Jin, R. Li, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *340*, 67–75.
- [26] A. Syamal, M. M. Singh, D. Kumar, *Reactive and Functional Polymers* **1999**, *39*, 27–35.
- [27] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, L. M. Strawsine, D. G. Peters, *Polyhedron* **2015**, *97*, 197–201.
- [28] P. Galloni, A. Coletti, B. Floris, V. Conte, *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *420*, 144–148.
- [29] Y. Abe, K. Nakabayashi, N. Matsukawa, H. Takashima, M. Iida, T. Tanase, M. Sugibayashi, H. Mukai, K. Ohta, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 3934–3946.
- [30] C. R. Bhattacharjee, *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *387*, 86–92.
- [31] Y. Nishida, S. Oshio, S. Kida, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 79–80.
- [32] E. Keskiöglu, A. B. Gündüzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2008**, *70*, 634–640.
- [33] M. Tümer, C. Celik, H. Köksal, S. Serin, *Transition Metal Chemistry* **1999**, *24*, 525–532.
- [34] G. Grivani, V. Tahmasebi, A. D. Khalaji, *Polyhedron* **2014**, *68*, 144–150.
- [35] D. Aggoun, Z. Messasma, B. Bouzerafa, R. Berenguer, E. Morallon, Y. Ouennoughi, A. Ourari, *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1231*, 129923.
- [36] R. K. Dubey, U. K. Dubey, S. K. Mishra, *Journal of Coordination Chemistry* **2011**, *64*, 2292–2301.
- [37] A. S. Abu-Surrah, H. M. Abdel-Halim, F. M. Al-Qaisi, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 956–961.
- [38] A. Arunadevi, N. Raman, *Journal of Coordination Chemistry* **2020**, *73*, 2095–2116.

- [39] Z. H. Chohan, S. H. Sumrra, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* **2012**, 27, 187–193.
- [40] P. Ghorbani, B. Ali, M. Homayouni-Tabrizi, P. Yaghmaei, *J Serb Chem Soc* **2020**, 85, 37–51.
- [41] I. Hussain, A. Ullah, A. U. Khan, W. U. Khan, R. Ullah, A. A. S. Almoqbil A. Naser, H. M. Mahmood, *JSM* **2019**, 48, 1439–1446.
- [42] M. G. Bhowon, H. L. K. Wah, R. Narain, *Polyhedron* **1998**, 18, 341–345.
- [43] S. Rayati, F. Ashouri, *Comptes Rendus Chimie* **2012**, 15, 679–687.
- [44] J. Moreno, J. Iglesias, J. A. Melero, *Catalysts* **2017**, 7, 215.
- [45] P. R. O. de Montellano, *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [46] F. Bedioui, Y. Bouhier, C. Sorel, J. Devynck, L. Coche-Guerente, A. Deronzier, J. Claude Moutet, *Electrochimica Acta* **1993**, 38, 2485–2491.
- [47] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 30–36.
- [48] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, 113, 3–11.
- [49] A. Ourari, K. Ouari, M. A. Khan, G. Bouet, *Journal of Coordination Chemistry* **2008**, 61, 3846–3859.
- [50] A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, G. Bouet, M. A. Khan, *Advances in Physical Chemistry* **2011**, 2011, 1–11.
- [51] R. Benramdane, F. Benghanem, A. Ourari, S. Keraghel, G. Bouet, *Journal of Coordination Chemistry* **2015**, 68, 560–572.
- [52] A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *RSC Adv.* **2015**, 5, 82894–82905.
- [53] N. Bounab, A. Ourari, W. Derafa, D. Aggoun, *Journal of Fundamental and Applied Sciences* **2019**, 11, 492–512.
- [54] P. K. Sonkar, V. Ganesan, V. Rao, *International Journal of Electrochemistry* **2014**, 2014, e316254.
- [55] S. Praveen Kumar, R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Munusamy, S. Muthamizh, V. Narayanan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, 139, 431–441.

# ***CHAPITRE 2 :***

***« Complexes de  
Coordination de Fer et  
d'Oxovanadium :  
Synthèse et  
Caractérisation »***

## II.1. INTRODUCTION

Un développement extraordinaire a été connu depuis longtemps concernant l'étude des complexes métalliques dérivés des ligands type base de Schiff. Le grand intérêt de ce type de composés de coordination est principalement motivé par les différentes propriétés physico-chimiques remarquables et intéressantes. De nos jours, ils sont devenus le centre de la recherche actuelle en raison de leurs intérêts dans des domaines variés comme la médecine, la biologie et l'industrie.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux complexes de Fer(II) et d'Oxovanadium(IV) synthétisés à partir de deux différentes structures de ligands base de Schiff tétradenté de type NNOO et bidenté de type NO. Le premier ligand N-Bis [5-(N, N-méthylphénylaminométhyl) méthylsalicylidyne] -1,2-diaminoéthane (**H<sub>2</sub>L**) de structure tétradentate a été synthétisé par condensation d'une dérivée d'hydroxy acétophénone sur l'éthylène diamine. En ce qui concerne la deuxième base de Schiff bidentée (2-{(E)-[3-bromoproyl] imino] methyl} -phenol) (**HL**), ce ligand a été obtenu par condensation de 2-hydroxybenzaldéhyde sur le 3-bromopropylamine hydrobromée.

Les deux ligands synthétisés seront utilisés comme agents chélatants pour les deux métaux de transition Fer et Oxovanadium en formant des complexes tétradentés pour le premier ligand (**H<sub>2</sub>L**) et bidenté pour le deuxième (**HL**). Les complexes ainsi-formés vont être exploités comme des sites électrocatalytiques dotés d'une réactivité électrochimique comme plusieurs modèles proposés dans la littérature [1,2]. Les composés synthétisés ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques conventionnelles à savoir : la spectroscopie d'absorption ultraviolet visible, la spectroscopie infrarouge et la spectrophotométrie de masse. La stabilité thermique des composés a été vérifiée par l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentielles (ATD).

## II.2. SYNTHÈSE DES COMPLEXES

La démarche et les Protocoles de synthèse de nos complexes de fer et d'oxovanadium à partir des ligands base de Schiff bi et tétradentés, objet de notre étude, seront détaillés dans la partie suivante.

## II.2.1. Synthèse du ligand tétradentate et ses deux complexes de Fer et d'Oxovanadium

II.2.1.1. Synthèse du ligand H<sub>2</sub>L

Pour la synthèse de ce ligand, nous avons optés pour la méthode réalisée par Murray [3] et les travaux décrits récemment dans la littérature par Ourari *et al.* [4,5]. Le chemin réactionnel global de la réaction de synthèse du ligand base de Schiff tétradentate est représenté ci-dessous (Schéma II.1).

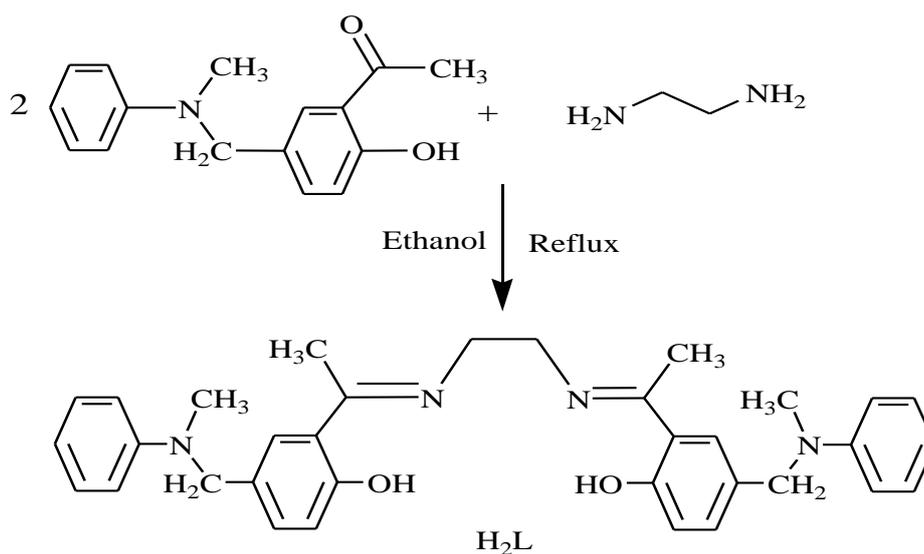


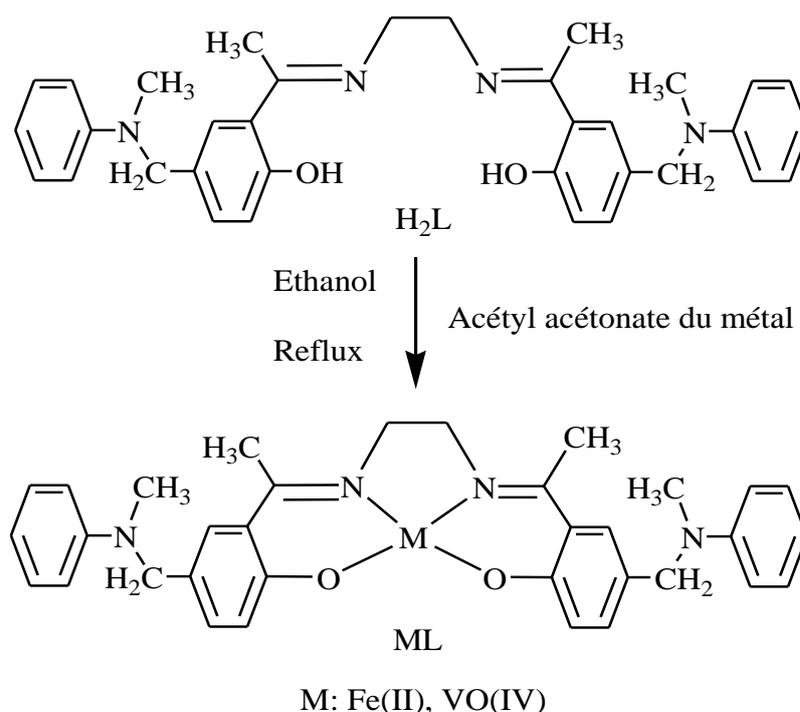
Schéma II.1. Chemin réactionnel de synthèse du ligand H<sub>2</sub>L.

➤ **Mode opératoire**

On mit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant 2 mmol (0.51 g) de 5-(N, N-méthylphénylamino) méthyl-2-hydroxy acétophénone) dissous dans l'éthanol absolu et on ajoute goutte à goutte une solution de 1 mmol (0.06g) d'éthylène diamine dissout dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous agitation continue et atmosphère d'azote. Le précipité de couleur jaune obtenu après deux heures de réaction a été filtré, lavé par l'éthanol et l'éther diéthylique puis séché. La pureté du produit obtenu a été contrôlée par chromatographie sur couche mince avec le gel de silice comme adsorbant et un éluant composé de dichlorométhane et d'éthanol (9.5/0.5) (v/v). Le rendement de la réaction est de l'ordre de **58%** et le point de fusion du ligand synthétisé est de **197 °C**.

## II.2.1.2. Synthèse des complexes Fe(II)L et VO(IV)L

En ce qui concerne la préparation des deux complexes de fer et d'oxovanadium à partir du ligand tétradentate synthétisé, on peut particulièrement citer les travaux de Mukherjee [6], Karuppasamy [7] et les travaux de Zamian et Dockal [8]. Ainsi, le schéma réactionnel donné ci-après (Schéma II.2) illustre l'étape réactionnelle principale de la préparation de ces deux complexes de Fe(II) et VO(IV).



*Schéma II.2. Séquence réactionnelle de la préparation des deux complexes VO(IV)L et Fe(II)L.*

➤ **Mode opératoire**

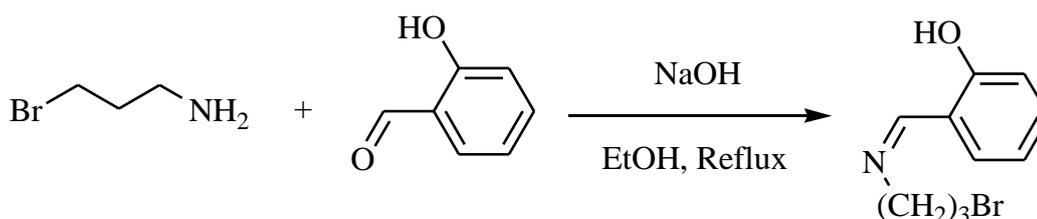
La synthèse des deux complexes a été effectuée selon la procédure suivante : on met dans un ballon, une quantité de 0.534 g (1.0 mmol) de ligand H<sub>2</sub>L dissous dans 20 mL du méthanol, et on ajoute goutte à goutte une solution méthanolique de 20 ml contenant 0.284 g (1.0 mmol) d'acétylacétonate du métal (M : Fe et VO). Le mélange réactionnel a été porté au reflux et en fin de réaction et après refroidissement, un précipité marron du complexe de fer a été collecté, lavé par l'éther diéthylique puis séché. Ce complexe a été obtenu avec un rendement de **48%**.

Le précipité vert du complexe d'oxovanadium récupéré a subi à son tour un lavage par l'éther diéthylique et après séchage le complexe sec a été collecté avec un rendement de **54%**.

## II.2.2. Synthèse du ligand bidentate et ses deux complexes de Fer et d'Oxovanadium

### II.2.2.1. Synthèse du ligand HL

Le ligand base de Schiff bidenté a été préparé selon la méthode citée par Ourari *et al.* [9] suivant le schéma présenté ci-après :



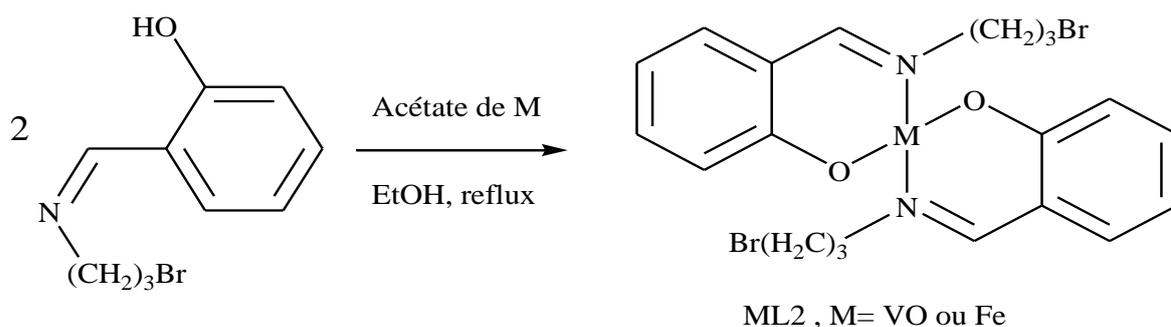
*Schéma II.3. Chemin réactionnel de la synthèse du ligand bidenté HL.*

#### ➤ Mode opératoire

On introduit 122 mg (1 mmole) de sel d'amine de (3-bromopropylamine hydrobromée) avec de 55.65 mg de NaOH (0.525 mmole avec un excès 5%) dans 10 ml d'éthanol absolu, placés dans un ballon à deux tubulures et surmonté d'un réfrigérant. Une solution d'éthanol absolu contenant 122 mg (1 mmole) du salicylaldéhyde (2-hydroxybenzaldéhyde) sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une pipette.

### II.2.2.2. Synthèse des complexes Fe(II)-2L et VO(IV)-2L

La synthèse des complexes bidentés a été réalisée selon une méthode décrite dans la littérature [10] suggérant un rapport molaire ligand/métal 2:1 selon le schéma suivant :



*Schéma II.4. Synthèse des complexes bidentés Fe(II)-2L et VO(IV)-2L.*

### ➤ Mode opératoire

Dans un ballon on introduit 10 ml d'éthanol contenant 2 moles du ligand puis on ajoute goutte-à-goutte le sel métallique préalablement dissous dans l'éthanol. Le mélange est porté par la suite au reflux sous azote pendant deux heures. Le précipité formé est filtré lavé avec de l'éther diéthylique puis séché. Le complexe d'oxovanadium a une couleur verte avec un rendement de **50 %** alors que le fer est de couleur marron avec un rendement **60%**.

## II.3. CARACTERISATION ET IDENTIFICATION DES COMPOSES SYNTHÉTISÉS

Les composés base de Schiff synthétisés ont été caractérisés afin d'élucider ses propriétés physicochimiques.

### II.3.1. Propriétés physicochimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces composés bases de Schiff sont données dans le tableau II.1 ci-dessous et ils sont en bon accord avec ceux indiqués dans la littérature pour des composés analogues [11].

Tableau II.1. Propriétés physicochimique des complexes VO(IV)L et Fe(II)L.

Composés	Masse Molaire (g/mole)	Couleur	R <sub>dt</sub> * %	R <sub>f</sub> **	P <sub>f</sub> *** °C	Λ**** Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>	Analyse élémentaire		
							Obt. (Cal.) %	C	H
VO(IV)L C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> V	599.22	Verte	54	0.70	> 250	2	68.22 (68.10)	5.70 (6.05)	10.38 (9.34)
Fe(II)L C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Fe	588.21	Marron	48	0.62	220	3	68.65 (69.39)	6.18 (6.17)	9.11 (9.52)
VO(IV)L <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V	542.9	Verte	50	0.78	120	4	/	/	/
Fe(II)L <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> F e	538.9	Marron	60	0.70	140	15	/	/	/

\* **R<sub>dt</sub>** : Rendement = (La masse pratique) / (La masse théorique) \*100

\*\* **R<sub>f</sub>** : rapport frontale = (Hauteur de tache) / (Hauteur du front du solvant).

\*\*\* **P<sub>f</sub>** : Point de fusion.

\*\*\*\* **Λ** : La conductivité molaire.

La caractérisation physicochimique a montré que :

- Les deux complexes bi et tétradentés de fer sont de couleur marron alors que les complexes d'oxovanadium résultants sont de couleur verte.
- Le rendement de synthèse des complexes d'oxovanadium apparait plus grand pour la structure tétradentée que la structure bidentée, il est de l'ordre de 54 % pour le ligand tétra et 48 % pour le ligand bidenté ; alors que les complexes de fer montrent un rendement meilleur dans la structure bidentée que celle tétradenté ; il est de 60% et 50 % pour les ligands bi et tétradentate respectivement.
- Le point de fusion du complexe VO(IV)L est supérieur à 250 °C, égale à 220 °C pour Fe(II)L, 126 °C et 140 °C pour VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub> respectivement.
- Les faibles valeurs de conductivités molaires obtenues pour les quatre complexes montrent ses comportements non électriques [12]. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 2 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour les composés Fe(II)L et VO(IV)L, 4 Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour VO(IV)L<sub>2</sub> et 15

$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  notons toutes fois que la conductivité molaire peut être aussi influencée par la nature du solvant choisi selon Geary et Imran [13,14].

- Les analyses élémentaires de Carbone, d'hydrogène et d'azote (CHN) pour les structures des complexes VO(IV)L et Fe(II)L préparés à partir du ligand tétradentate sont en parfait accord avec les rapports centésimaux calculées confirmant les structures et le rapport stœchiométrique ligand / métal 1 :1 dans les deux complexes.

### II.3.2. Les propriétés spectroscopiques des complexes tétradentés Fe (II)L et VO(IV)L

#### ➤ Spectres UV-visible

Les spectres UV-visible des complexes d'oxovanadium et de fer (VO(IV)L et Fe(II)L) sont enregistrés dans une solution de DMSO avec une concentration de complexe de  $10^{-5}$  M à température ambiante.

Le spectre d'absorption caractéristique du complexe de fer obtenu sur une plage allant de 270 à 600 nm est présenté dans la figure suivante :

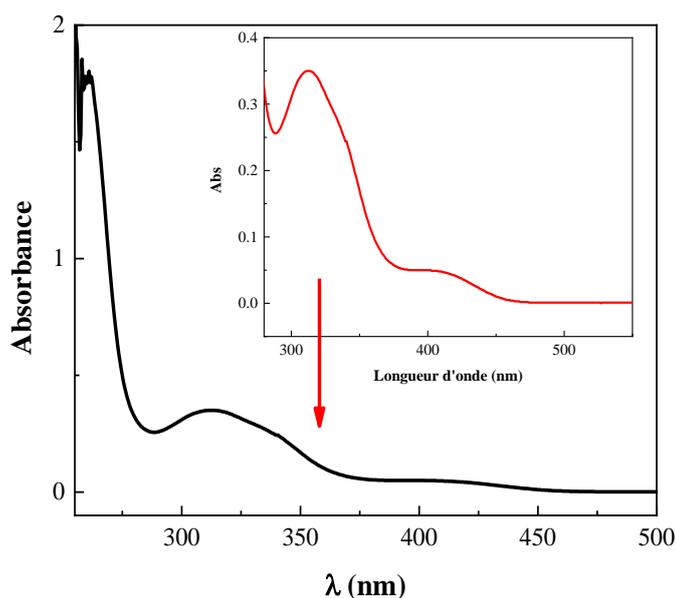
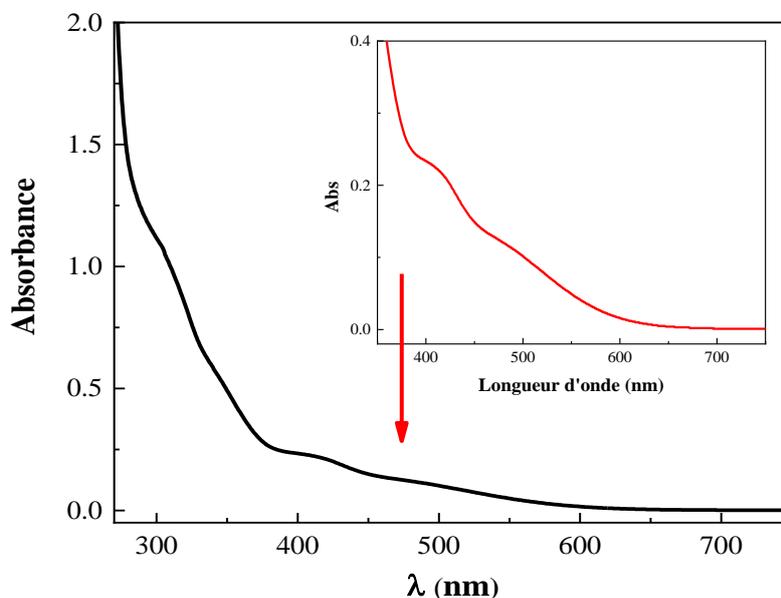


Figure II.1. Spectre UV-visible du complexe de fer Fe(II)L ( $10^{-5}$ M) dans le DMSO.

L'analyse par spectroscopie UV-visible du complexe d'oxovanadium tetradentate VO(IV)L nous a permis d'enregistrer entre 280 et 800 nm le spectre donné ci-après ;



*Figure II.2. Spectre UV-visible du complexe d'oxovanadium VO(IV)L ( $10^{-5}M$ ) dans le DMSO.*

Le spectre d'oxovanadium VO(IV)L montre une bande d'absorption à 307 nm, alors que celui de fer Fe(II)L présente une bande à 313 nm. Ces deux bandes sont attribuées à la transition  $n-\pi^*$  caractéristique de la fonction azométhine [15].

Deux bandes de transfert de charge sont observées dans les spectres d'absorptions des deux complexes. Une bande de transfert de charge du ligand vers le métal (TCLM) est observée à 419 nm dans le cas du complexe VO(IV)L et une autre à 412 nm caractéristique d'un transfert de charge du métal vers le ligand (TCML) pour le complexe Fe(II)L [16].

Le complexe de vanadium VO(IV)L montre un épaulement à 389 nm peut être aussi attribué à un transfert de charge ligand vers métal (TCLM) [17].

On observe également une faible bande d'absorption située à 500 nm qui peut être caractéristique d'une transition  $d-d$  confirmant la complexation dans le cas de composé Fe(II)L.

Enfin la comparaison des bandes d'absorptions apparues dans nos complexes avec celles du ligand [4] d'où la bande de transition  $n-\pi^*$  apparaît à 392 nm et l'absence de transition  $d-d$  nous confirme encore une fois la coordination dans nos composés.

L'ensembles des valeurs des bandes d'absorption UV-vis sont portées dans le tableau suivant:

**Tableau II.2.** Valeurs des bandes d'absorption des composés  $H_2L$ ,  $VO(IV)L$  et  $Fe(II)L$ .

Composé	$\lambda_{max}$ (nm) ( type de transition)
$H_2L$ [4]	272 ( $\pi-\pi^*$ ), 311 ( $n-\pi^*$ ), 392 ( $n-\pi^*$ ).
$VO(IV)L$	307 ( $n-\pi^*$ ), 389 (TCLM), 419 (TCLM).
$Fe(II)L$	412 (TCML), 500 (d-d).

### ➤ Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges caractéristique des deux complexes étudiés sont représenté sur les figures II.3 et II.4. Les données spectroscopiques des complexes synthétisés sont résumées dans le tableau II.3.

En ce qui concerne le spectre IR du complexe d'oxovanadium  $VO(IV)L$ , il montre la présence d'une bande d'absorption caractéristique  $C-H$  aliphatique  $2800\text{ cm}^{-1}$  et une autre de déformation  $C-H$  aromatique à  $3023\text{ cm}^{-1}$ .

Une bande est observée à  $1597\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction imine  $C=N$ . Cette bande a subi un déplacement par rapport à celle du ligand [4]. Ce déplacement est dû à la délocalisation électronique dans le métal coordonné [18] suite aux liaisons formées entre le métal et les atomes d'oxygène et d'azote du ligand.

Une bande est apparue à  $1300\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de la liaison  $C-O$ . La formation des liaisons  $V-N$  et  $V-O$  est prouvé par la présence des bandes des liaison  $M-N$  et  $M-O$  observées à  $530$  et  $431\text{ cm}^{-1}$  respectivement. La bande de  $1300\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de  $C=C$  stretching.

Également, une bande de déformation confirmante de  $C-H$  aromatique est positionnée à  $767\text{ cm}^{-1}$  tandis que la bande d'élongation de la liaison  $C-N$  est apparue à  $1242\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, une bande est présente à  $934\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de  $\text{V}=\text{O}$  comme celle apparente dans des complexes de vanadium similaire cités dans la littérature [19] confirmant de son côté la présence du métal aux sein du complexe.

Quant au spectre infrarouge du complexe  $\text{Fe(II)L}$ , il montre l'apparition d'une bande à  $3100\text{ cm}^{-1}$  correspondante a l'absorption de la liaison  $\text{C-H}$  aromatique et une autre à  $2913\text{ cm}^{-1}$   $\text{C-H}$  aliphatique. La bande à  $1597\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la fonction imine  $\text{C}=\text{N}$  a subi aussi un déplacement en comparaison avec le ligand indiquant clairement la complexation du métal. La bande d'absorption à  $1236\text{ cm}^{-1}$  correspond à  $\text{C-O}$  et celle à  $1450\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de  $\text{C}=\text{C}$  alors que celle de  $\text{Fe-O}$  est à  $512\text{ cm}^{-1}$  et  $415\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison  $\text{Fe-N}$  [20]. La bande de déformation de  $\text{C-H}$  aromatique est présente à  $759\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'élongation de  $\text{C-N}$  est apparue à  $1106\text{ cm}^{-1}$ .

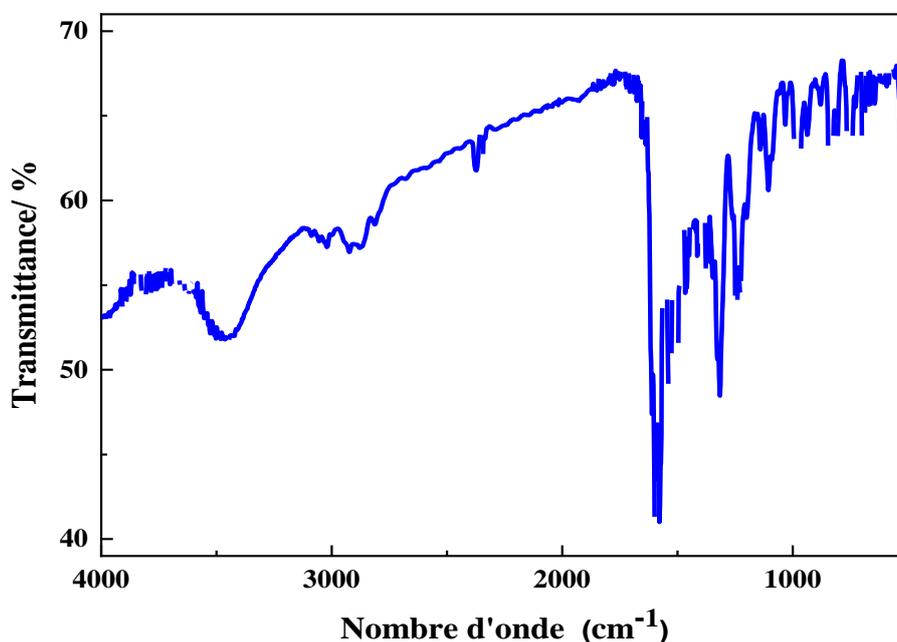


Figure II.3. Spectre IR du complexe d'oxovanadium  $\text{VO(IV)L}$ .

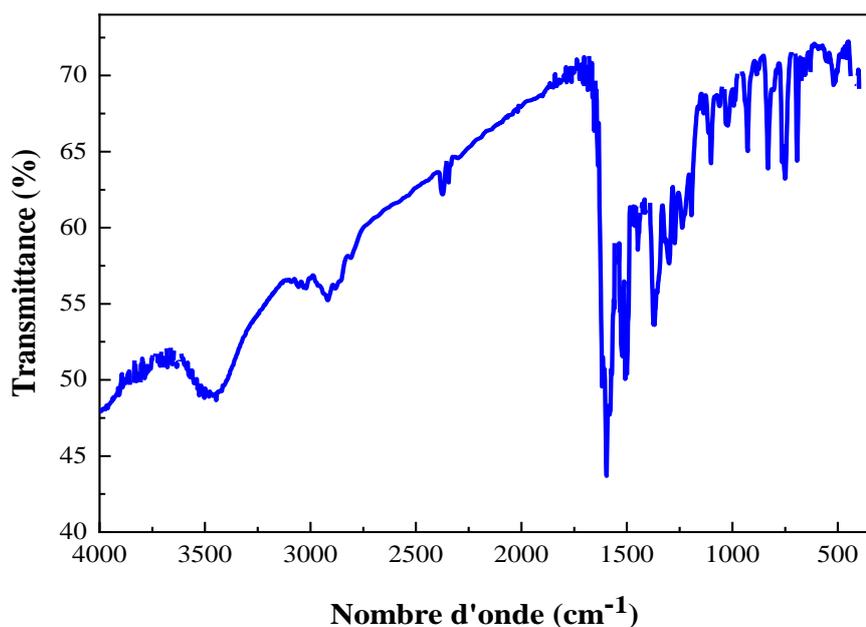


Figure II.4. Spectre IR du complexe de fer Fe(II).

Tableau II.3. Principales bandes de vibration IR caractéristiques correspondantes aux composés H<sub>2</sub>L, VO(IV)L et Fe(II)L.

Composé	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) du groupe fonctionnel						
	$\nu_{\text{CH}}$ (Aromatique et aliphatique)	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ (aromatique)	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{V=O}}$
H <sub>2</sub> L [4]	3090-2922	1616	1430	1216	/	/	/
VO(IV)L	3023-2800	1597	1300	1293	431	530	934
Fe(II)L	3100-2913	1597	1450	1236	415	512	/

#### ➤ Spectres de masse

Les spectres de masse des complexes d'oxovanadium et de fer synthétisés à partir des ligands tétradentés VO(IV)L et Fe(II)L sont présentés sur les figures II.5 et II.6 et les valeurs des principaux pics tirées sont rassemblées dans le tableau II.4.

Le spectre de masse caractéristique du complexe VO(IV)L (figure II.5) nous a permis d'observer la présence d'un pic principal apparent à 599.2224 m/z correspondant à la masse molaire du complexe.

Un pic est observé à 493.1573 m/z et est attribué au fragment  $C_{27}H_{28}N_3O_3V^{++}$  avec une perte du groupe de N-méthylamine, cependant le signal enregistré à 193.5456 m/z décrit le fragment déprotoné  $C_{14}H_{11}N^+$ . Le signal à 135.0807 m/z est attribué au fragment  $(C_7H_7^{++}+2Na)$ . Ces principales fragmentations sont illustrées dans le schéma ci-après :

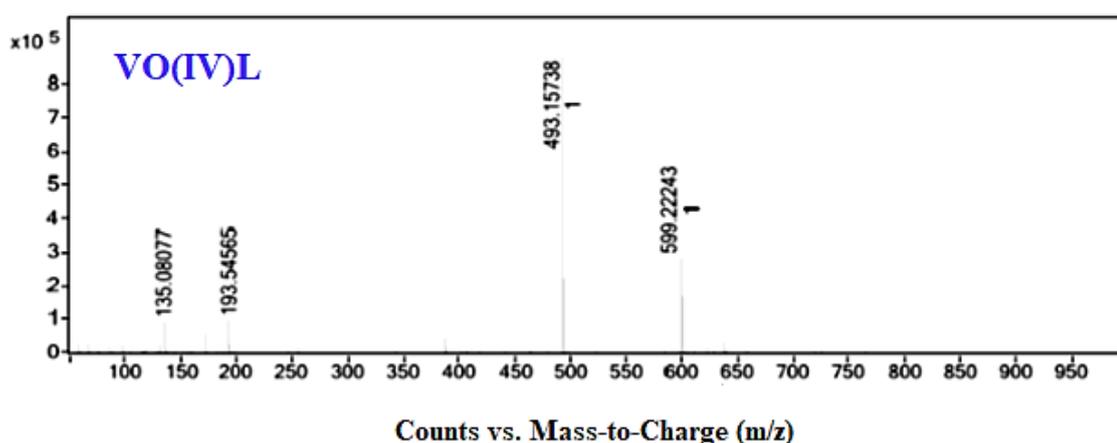
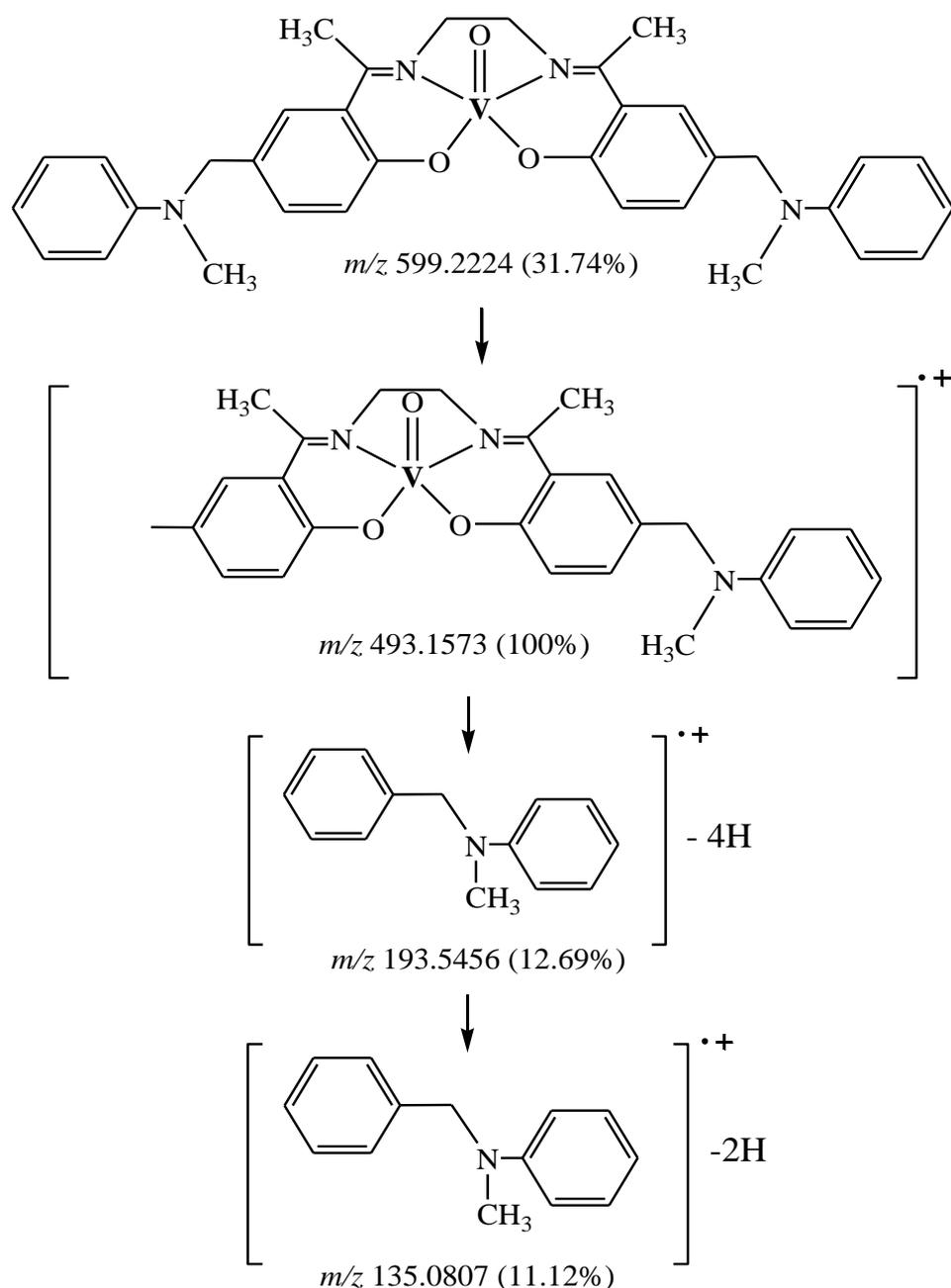


Figure II.5. Spectre de masse du complexe d'oxovanadium VO(IV)L.



**Schéma II.5.** Schéma des principales fragmentations du complexe VO(IV)L.

En ce qui concerne le complexe de Fe(II)L, le spectre correspondant donné dans la figure II.6 montre un pic principal du complexe bien présent à 588.2168  $m/z$  caractérisant l'ion moléculaire  $[M]^+$ .

Un autre pic situé à 482.1511  $m/z$  correspond probablement à la formule  $C_{27}H_{28}N_3O_2Fe^{++}$ . Enfin un fragment à 1177.4346  $m/z$  suggère la présence d'un complexe binucléaire de la forme  $(C_{68}H_{72}N_8O_4Fe_2)$ . Ces fragmentations sont présentées dans le schéma II.6.

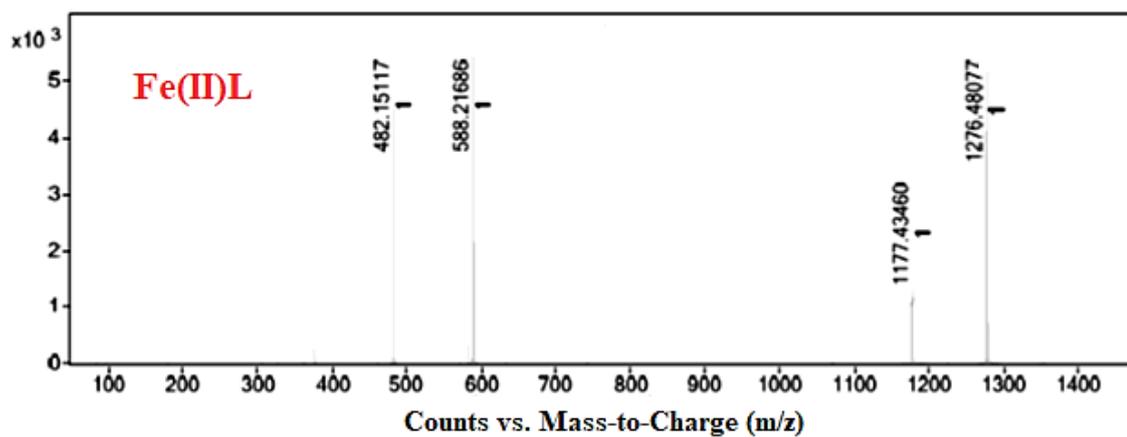


Figure II.6. Spectre de masse du complexe de fer Fe(II)L.

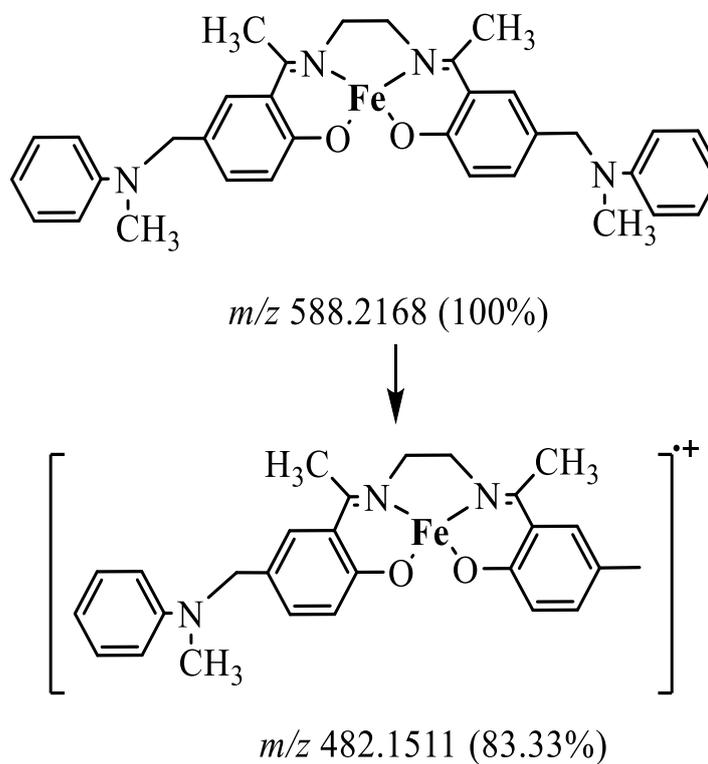


Schéma II.6. Fragmentation du complexe de fer Fe(II)L.

Tableau II.4. Résultats spectroscopie de masse pour H<sub>2</sub>L, Fe(II)L et VO(IV)L.

Composé	H <sub>2</sub> L [4]	Fe(II)L	VO(IV)L
m/z [M + Na] <sup>+</sup>	557.28	/	/
m/z [M] <sup>+</sup>	/	588.21	599.22

### II.3.3. Les propriétés spectroscopiques des complexes Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub>

#### ➤ Spectres UV-visible

L'enregistrement des spectres d'absorption électronique UV-vis des complexes bidentés Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub> a été réalisé dans le DMF avec une concentration de 10<sup>-5</sup> mol/l. Les spectres correspondants obtenus sont présentés dans les figures II.7 et II.8. Ils accordent une confirmation quant aux changements des domaines d'absorption dans le cas de coordination des deux métaux fer et oxovanadium. Les valeurs des maximums d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) relative aux types de transition sont portées dans tableau II.5.

L'observation des deux spectres nous a permis de déceler la présence d'une première bande à 313 nm de la transition  $\pi-\pi^*$ , une seconde à 351 nm qui peut être de la transition  $n-\pi^*$  de la fonction azométhine C=N [21] du complexe oxovanadyle VO(IV)L<sub>2</sub> et une seule bande est enregistrée dans le cas du complexe Fe(II)L<sub>2</sub> située à 340 nm relative aussi à la transition de la fonction iminique.

Une bande obtenue à 510 nm et un épaulement à 525 nm sont caractéristiques de la transition de type  $d-d$  dans les deux complexes d'oxovanadium et de fer respectivement. Ces absorptions sont généralement de faibles intensités dans des composés similaires [22]. Enfin les nouvelles bandes, les déplacements de la bande d'absorption de C=N par une valeur de 40 nm dans le complexe VO(VI)L<sub>2</sub> et de 19 nm pour le composé Fe(II)L<sub>2</sub> ainsi que les changements enregistrés sur les spectres comparés au ligand [9] confirment la coordination du métal dans notre cas.

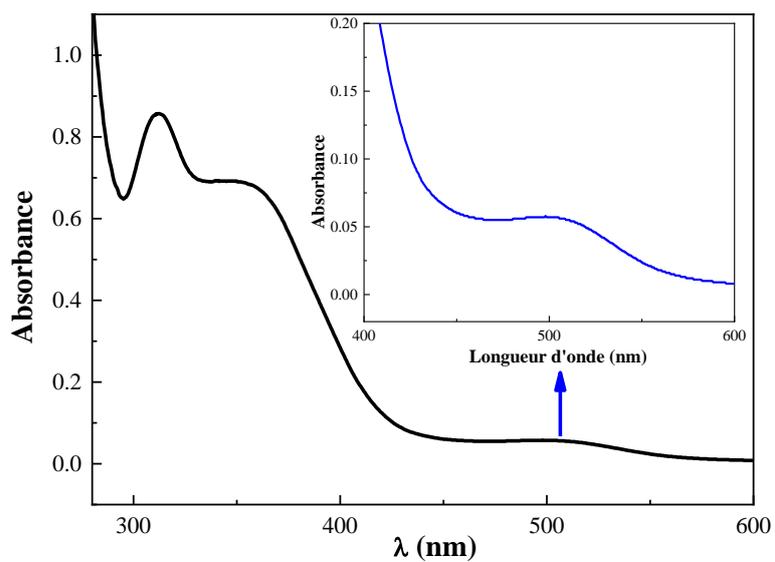


Figure II.7. Spectre UV du complexe d'oxovanadium  $VO(IV)L_2$ .

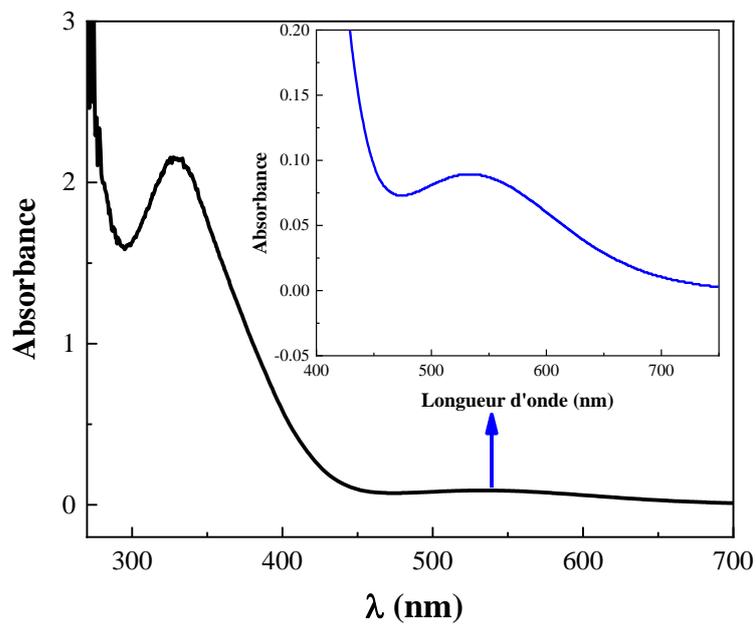


Figure II.8. Spectre UV du complexe de fer bidenté.

Tableau II.5. Valeurs des bandes d'absorption des complexes VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub>.

Composé	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) ( type de transition)
HL [9]	254 ( $\pi$ - $\pi^*$ ), 320 (n- $\pi^*$ )
VO(IV)L <sub>2</sub>	313 ( $\pi$ - $\pi^*$ ), 351 (n- $\pi^*$ ), 504 (d-d)
Fe(II)L <sub>2</sub>	340 (n- $\pi^*$ ), 510 (d-d)

➤ *Spectres infrarouges*

Les spectres infrarouges des complexes base de Schiffe bidentés VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub> sont illustrés dans les figures II.9 et II.10. Les données spectroscopiques obtenus sont portées dans le tableau II.6.

Le spectre infrarouge du complexe de vanadium montre la présence d'une bande d'élongation asymétrique à 2926 cm<sup>-1</sup> correspondante aux -CH<sub>2</sub>, une bande large à 3100 cm<sup>-1</sup> correspond au C-H aromatique et la bande à 1610 cm<sup>-1</sup> est caractéristique du groupement azométhine C=N. La bande de cette dernière a subi un déplacement bathochromique de 24 cm<sup>-1</sup> par rapport au ligand met en évidence la coordination du métal en raison de la délocalisation électronique sur le métal coordonné.

Une bande située à 1460 cm<sup>-1</sup> correspond à la déformation dans le plan de -CH<sub>2</sub> et une autre à 1527 cm<sup>-1</sup> de la liaison C=C. la vibration correspondante de la liaison C-O apparait entre 1336-1271 cm<sup>-1</sup>.

Sur le spectre infrarouge, on observe une bande intense qui marque le complexe d'oxovanadium c'est-à-dire la présence de V=O. Cette bande est située à 979 cm<sup>-1</sup>. Enfin une bande présente à 593 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison V-O. enfin une bande située à 764 cm<sup>-1</sup>.

Sur la même démarche, les bandes d'absorptions des différents groupements pour le complexe de fer Fe(II)L<sub>2</sub> sont définies est portées dans le tableau II.6.

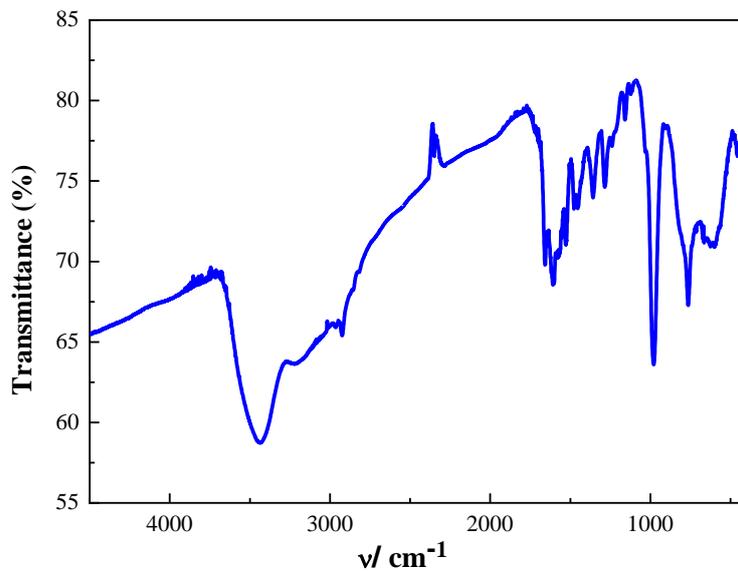


Figure II.9. Spectre infrarouge du complexe de vanadium bidenté.

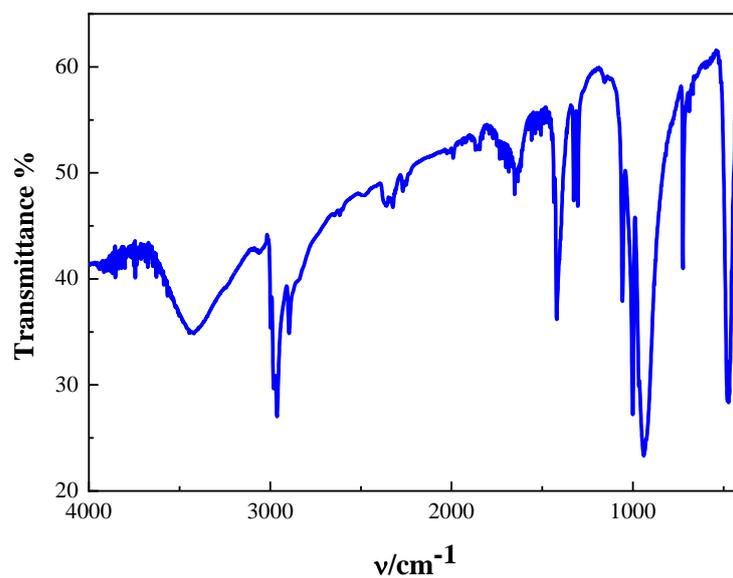


Figure II.10. Spectre infrarouge du complexe de fer bidenté.

Tableau II.6. Principales bandes caractéristique du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub>.

Composé	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) du groupe fonctionnel								
	$\nu_{\text{CH}}$ (aromatique)	$\nu(-\text{CH}_2)$	$\nu(-\text{CH}_2)$ Déformation	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{V=O}}$	$\nu_{\text{C-Br}}$
<b>HL [9]</b>	3092	2922	1465	1635	1541	1318	/	/	534
<b>VO(IV)L<sub>2</sub></b>	3100	2926	1460	1610	1527	1336	593	979	764
<b>Fe(II)L<sub>2</sub></b>	3078	2967	1423	1640	1530	1310	630	/	762

### II.3.4. Les propriétés thermiques

La caractérisation des complexes bases de Schiff et l'étude de ses propriétés vis-à-vis de la chauffe sont d'une importance non négligeable permettant de déterminer les domaines de stabilité de ces composés pour une éventuelle exploitation dans les domaines de catalyse en des réactions en particulier où la température est un paramètre très influent. Dans cette partie, nous avons réalisé des études des propriétés thermiques des complexes d'oxovanadium et de fer par les méthodes thermiques, thermogravimétrie (ATG) et différentielle (ATD).

L'analyse thermogravimétrie concerne les mesures des changements massiques des matériaux au cours du temps et en fonction de la température sous atmosphère contrôlée dont les objectifs sont multiples à savoir l'évaluation du taux d'humidité présente dans un matériau, sa stabilité, les mécanismes et sa cinétique de dégradation.

L'analyse thermique différentielle est souvent couplées à l'analyse thermogravimétrie, elle permet de mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence durant le traitement thermique. Sous l'effet de la température, l'état physicochimique du matériau est susceptible d'être modifiée et accompagnées par des phénomènes endo ou exothermique. Ces phénomènes apparaissent dans les courbes d'analyse thermique différentielle sous forme de pic vers le haut pour le phénomène endothermique et vers le bas pour le phénomène exothermique.

Les expériences des études thermiques de nos complexes de fer et d'oxovanadium préparés à partir des deux bases de Schiff tétradentée et bidentée ; VO(IV)L, Fe(II)L, VO(IV)L<sub>2</sub> et

Fe(II)L<sub>2</sub> ont été effectués par un chauffage progressif allant de 50 à 950 °C à des vitesses de chauffe déterminées.

#### II.3.4.1. Caractérisation thermique des complexe VO(IV)L et Fe(II)L

Les analyses thermiques (gravimétrique et différentielle) réalisées sur le complexe d'oxovanadium VO(IV)L avec une vitesse de chauffe de 10 °C sous atmosphère d'azote dans une plage de température de l'ambiante à 950 nous à permet d'obtenir les thermogrammes présentés dans les Figures II.11 et II.12, et les différentes pertes de masses obtenues au cours de décomposition sont rassemblées dans le tableau II.7. L'observation des deux thermogrammes montre la présence de cinq étapes de décomposition [23].

- En premier lieu aucune perte de masse n'est observée avant une température de 150 °C dans la courbe ATG ce qui met en évidence l'absence des molécules d'eau dans la structure du complexe [24]. Cependant dans ce thermogramme on distingue la présence des pertes de masse suivantes caractérisantes des entités perdues.
- Dans la plage de température entre 75 et 150 °C trois groupements méthyl (-CH<sub>3</sub>) de la structure du complexe disparaissent traduite par une perte en masse de 9.75 % (10.2 % calculée). Ceci est confirmé par un maximum dans la courbe ATD à 135 °C.
- Deux groupements aniline ont été perdus en deux étapes ; la première avec un pourcentage de perte en masse de 14,95 (15.19 % calculé) sur la plage de température 150 à 190 °C et la deuxième dans une plage de température de 190 à 330 °C, confirmée par l'apparition d'un pic à 237 °C dans le thermogramme ATD.
- Une décomposition est enregistrée dans un domaine de température entre 330 et 510 °C avec une perte en poids de 4.45% (4.67 % calculée) est caractéristique de la perte de deux groupements méthyl (CH<sub>2</sub>) confirmé par la courbe d'analyse différentielle par l'apparition d'un pic un pic à 425 °C.
- La dernière étape de décomposition du complexe est traduite par une perte de masse de 12.61 % (13.35 calculé) entre 525 et 660 °C attribuée au départ de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> laissant un résidu stable avec la composition C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>VO. Le départ de cette partie est traduit par un pic à 695 °C dans la courbe ATD correspondante.

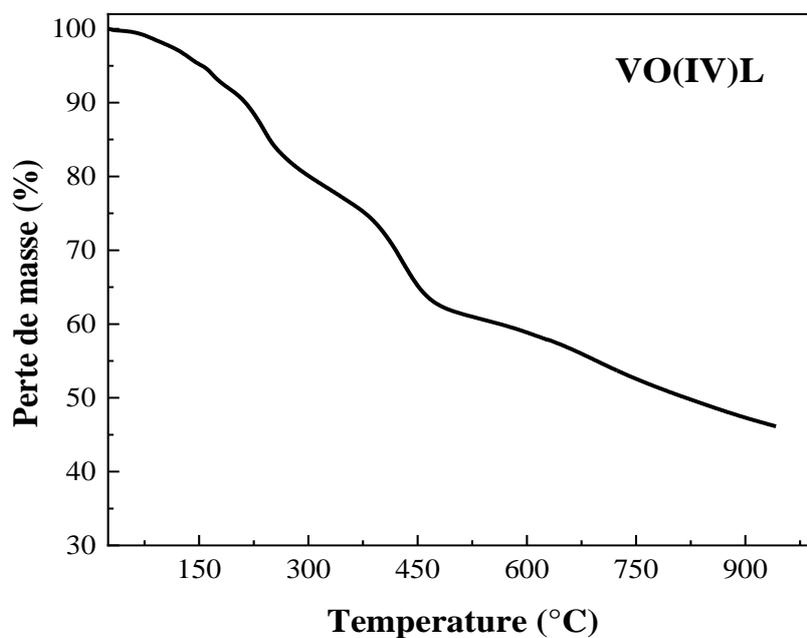


Figure II.11. Courbe thermogravimétrique ATG du complexe VO(IV)L.

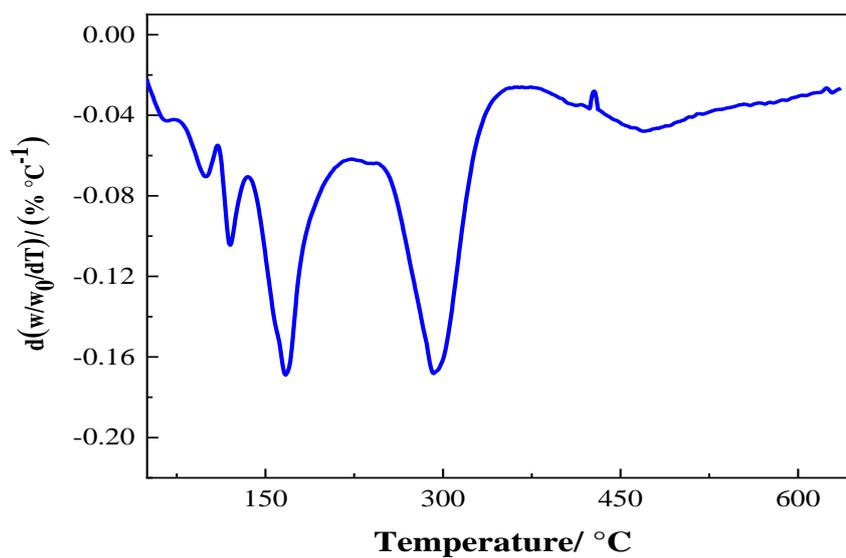
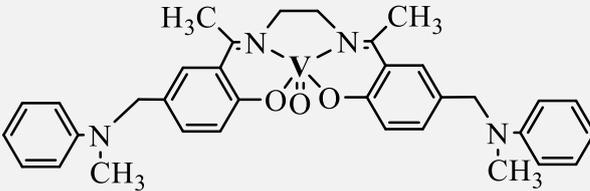
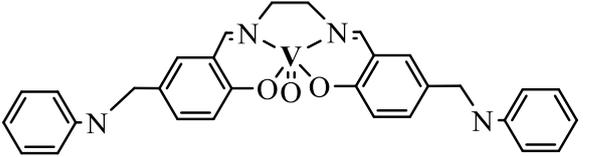
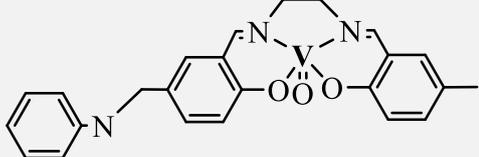
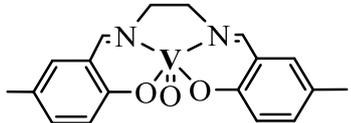
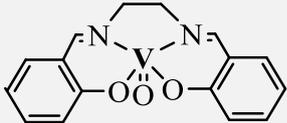


Figure II.12. Courbe d'analyse thermique différentielle ATD du complexe VO(IV)L.

**Tableau II.7.** Différentes pertes de masse du complexe VO(IV)L à une vitesse de chauffe de 10 °C.

Entités résiduelles	Entités perdues	Domaine de température	Pourcentage de perte en masse
	- 4(CH <sub>3</sub> )	75-150	9.75 (Calc.10.02%)
	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	150-190	14.95 (Calc.15.19)
	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	190-330	14.85 (Calc.15.19%)
	-2(CH <sub>2</sub> )	330-510	4.45 (Calc. 4.67%)
	-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		12.61 (Calc. 13.35%)
$2 \left( \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right) + \text{VO}$	/	/	/

Pour ce qui concerne le complexe de fer (**Fe(II)L**), les thermogrammes ATG et ATD de ce complexe sont représenté dans les deux figures II.13 et II.14.

L'observation de la courbe thermogravimétrique du complexe Fe(II)L nous a permis de tirer les différentes étapes de décomposition de ce composé durant d'un chauffage à partir de la température 50 °C jusqu'à 950 °C avec une vitesse de 10 °C sous un gaz inerte N<sub>2</sub>. À cet effet, on a démontré la présence aussi de cinq étapes de décomposition de ce composé sans aucune étape de déshydrations ou d'évaporation avant 150 °C confirmant l'absence de toutes traces de molécule d'eau dans la structure du complexe comme il est démontré aussi auparavant dans l'analyse élémentaire.

- La première étape est observée à une plage de température entre 75 et 185 °C accompagnée par une perte en masse de l'ordre de 9.67 % (10.21% calculée) à une température de 150 °C enregistrée dans la courbe ATD. Cette perte est attribuée au départ de quatre groupes méthyle (-CH<sub>3</sub>) liés au carbone de la fonction imine.
- Entre 185 et 330 °C, on aperçoit une deuxième étape de décomposition marquée par le départ de deux groupements phényle. Cette perte est quantifiée par un pourcentage de 25.95 % (26.20 calculé) confirmé aussi d'un pic à 240 °C.
- Quant à la troisième étape de décomposition, elle est produite dans une plage de température entre 330 et 525 °C avec un pourcentage de masse perdu de 9.68 % (calculé 9.52 %). Elle correspond à la perte de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> de part et d'autre des deux noyaux aromatiques. La courbe ATD correspondante de ce composé met en évidence de ce départ à 476 °C. Il est à remarquer qu'à jusqu'à cette étape l'ion métallique reste toujours dans la sphère de coordination.
- Une autre décomposition produite entre 525 et 660 °C accompagnée par une perte de 12.51 % (calculé 13.60 %) est correspondante au départ du pont C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> en laissant l'ion métallique lié par les deux atomes d'oxygène liés aux noyaux aromatiques. Le pic présent à 610 °C dans la courbe thermique différentielle est caractéristique de cette perte.
- En dernière étape de décomposition avec une perte de masse de 14.95% (15.19 %) est produit sur une plage de température entre 660 et 940 °C est attribuée à l'élimination d'un atome d'oxygène ce qui laisse un résidu de deux phényles et formation d'un oxyde fer FeO.

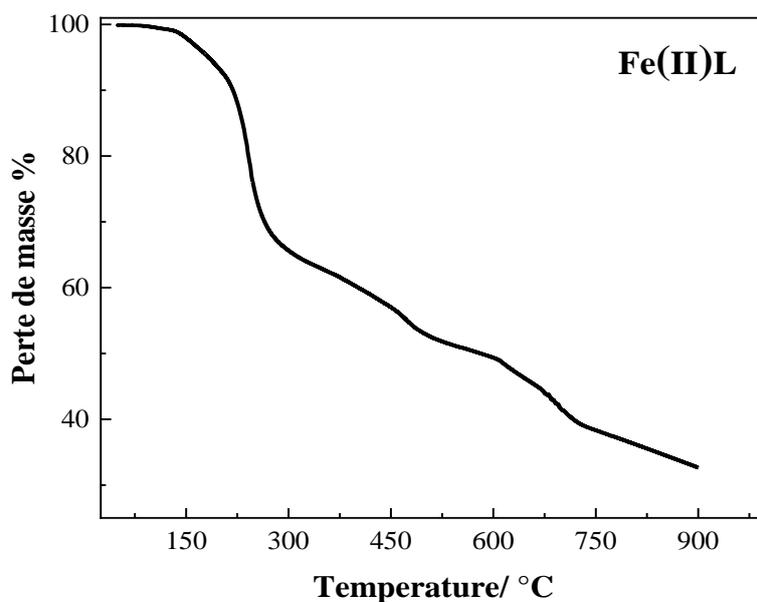


Figure II.13. Courbe thermogravimétrique ATG du complexe Fe(II)L.

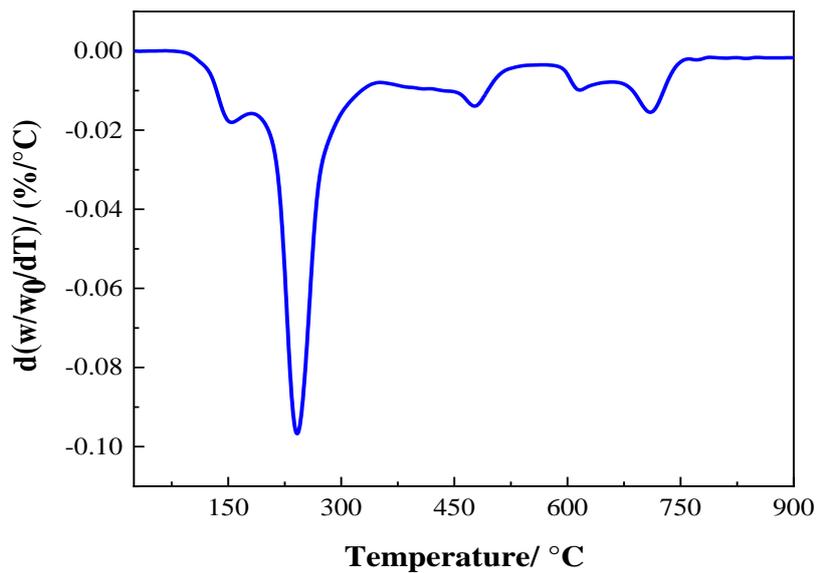
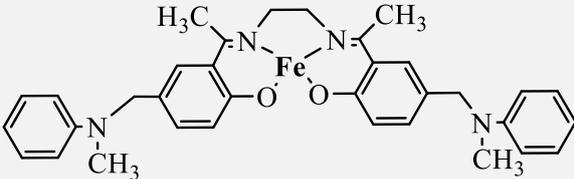
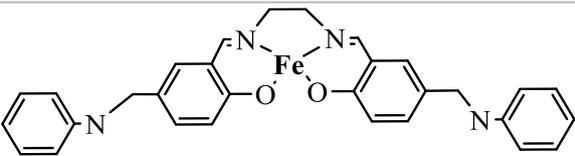
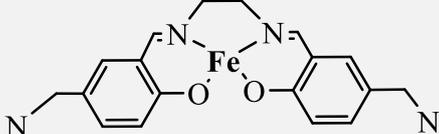
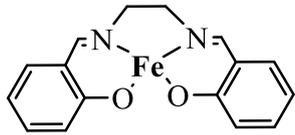


Figure II.14. Courbe d'analyse thermique différentielle ATD du complexe Fe(II)L.

**Tableau II.8.** Différentes pertes de masse du complexe Fe(II)L à une vitesse de chauffe de 10 °C.

Entités résiduelles	Entités perdues	Domaine de température	Pourcentage de perte en masse
 $m/z$ 588.2168 (100%)	- 4(CH <sub>3</sub> )	75-150	9.75 (Calc.10.02%)
	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	150-190	14.95 (Calc.15.19)
	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	190-330	14.85 (Calc.15.19%)
	-2(CH <sub>2</sub> )	330-510	4.45 (Calc. 4.67%)
	-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>		12.61 (Calc. 13.35%)
$2 \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) + \text{FeO}$	/	/	/

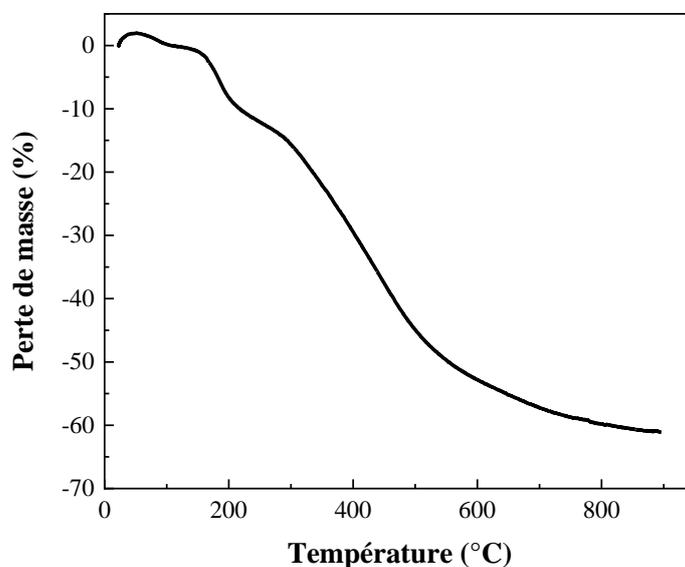
### II.3.4.2. Caractérisation thermique des complexe VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub>

Les complexes d'oxovanadium et de fer issu du ligand bidenté VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub> sont aussi caractérisés par les deux méthode thermogravimétrique ATG et différentielle ATD. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans les figures II.15 et II.16 et les données de perte de masse produites de la chauffe sont rassemblées dans le tableau II.9. Les thermogrammes sont enregistrés dans une plage de température allant de l'ambiante jusqu'à 900 °C sous atmosphère d'azote.

L'observation de la courbe thermogravimétrique du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> enregistré à une vitesse de chauffe de 15 °C/min montre la présence de deux étapes de dégradation de notre

complexe. La courbe de l'analyse différentielle confirme ces décompositions au cours de l'augmentation de la température.

- Une première étape est enregistrée dans une plage de température entre 100 et 250 °C accompagnée d'une perte de masse de 14.02 % (calculé 14.3 %) caractéristique au départ d'un atome de Brome. Ce départ est confirmé par l'apparition d'un pic dans la courbe d'analyse à une température de 186 °C.
- La deuxième étape de décomposition est enregistrée sur une plage de température allant de 250 à 800 °C. cette étape est marquée par la perte de l'entité organique restante laissant un résidu de dioxyde de vanadium VO<sub>2</sub>.



*Figure II.15. Courbe thermogravimétrique du complexe d'oxovanadium VO(IV)L<sub>2</sub> à une vitesse de chauffe de 15 °C.*

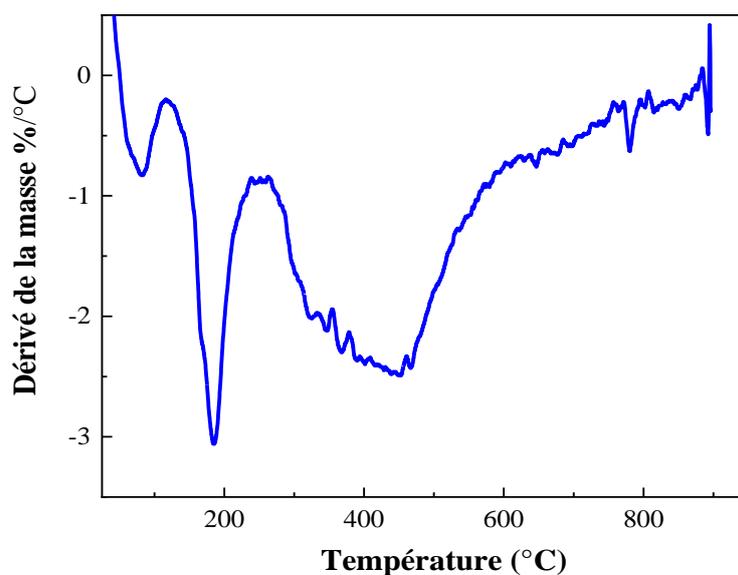


Figure II.16. Thermogramme différentiel du complexe d'oxovanadium  $VO(IV)L_2$  à une vitesse de chauffe de  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tableau II.9. Différentes pertes de masse du complexe  $VO(IV)L_2$ .

Entités résiduelles	Entités perdues	Domaine de température	Pourcentage de perte en masse
	- Br	100-250	14.02% (Calc. 14.3 %)
	$-C_{20}H_{12}N_2OBr$	250-800	69.54% (Calc. 69.30)
<b>VO<sub>2</sub></b>	/		/

Pour ce qui concerne le complexe de fer  $Fe(II)L_2$ , les analyses thermiques ont été réalisées aussi sur une plage de température de l'ambiante à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote. Les courbes thermogravimétriques obtenus sont présentées dans les figures II.17 et II.18 et les

différentes pertes enregistrées sont accordées dans le tableau II.10. L'observation du thermogramme ATG du complexe de fer  $Fe(II)L_2$  montre deux étapes de dégradation.

- Une première est enregistrée entre 100 et 200 °C caractéristique de la perte en masse de 14.1% (14.9%) relative au départ de d'un atome de Brome. Cette perte est traduite par un pic de 154 °C présent dans la courbe ATD de notre complexe.
- Quant à la deuxième décomposition, on observe une perte de masse comprise entre 200 et 400 °C correspond au départ d'un autre atome de brome et un groupement méthyl- $CH_2$  a une température qui apparait dans la courbe ATD à 334 °C.

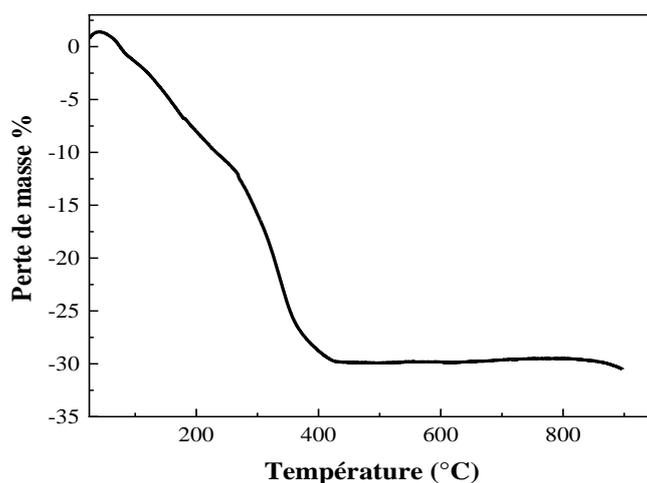


Figure II.17. Courbe d'analyse thermogravimétrique ATG du complexe  $Fe(II)L_2$

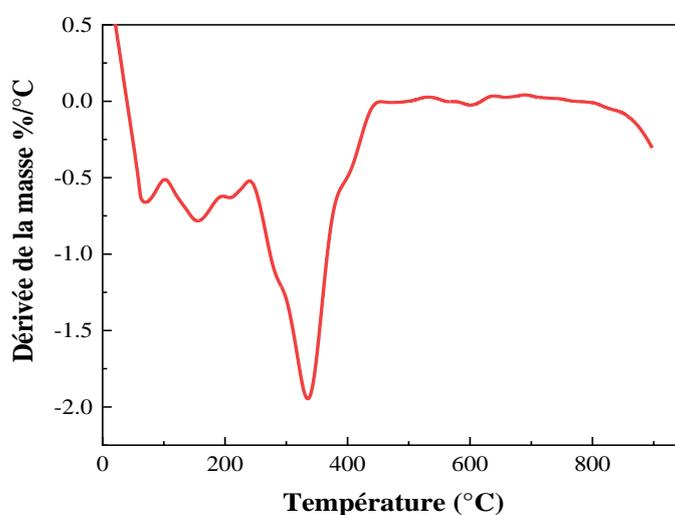
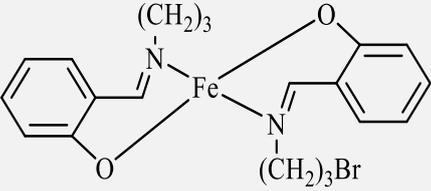
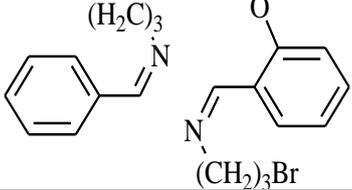


Figure II.18. Courbe d'analyse thermique ATD du complexes  $Fe(II)L_2$ .

Tableau II.10. Différentes pertes de masse du complexe Fe(II)L<sub>2</sub>.

Entités résiduelles	Entités perdues	Domaine de T(°C)	% de perte en masse
	- Br	100-200	14.02% (Calc.14.9%)
	- C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	200-400	69.02% (Calc. 68.78)
<b>FeO</b>	/		/

### II.3.5. Etude cinétique de la dégradation des complexes tétradentés

L'étude de la cinétique des différents processus de changement physico-chimique passe par la détermination de leurs paramètres cinétiques, principalement l'énergie d'activation  $Q$  et le facteur préexponentiel. Dans notre étude nous avons opter pour la méthode Kissinger [25]. Malgré sa large utilisation, la méthode de Kissinger présente des insuffisances. Elle considère que l'énergie d'activation reste constante tout au long de la réaction, c'est-à-dire qu'elle n'est valable que pour les réactions homogènes, gouvernées par un seul mécanisme. Or, les transformations à l'état solide mettent en jeu plusieurs processus, chacun ayant sa propre énergie.

Notre objectif est la détermination des paramètres de Kissinger en exploitant les courbes d'analyse thermogravimétrique et les courbes thermo-différentielle (ATD) effectuées à différentes vitesses de chauffe sur une même plage de température pour étudier la cinétique de décomposition de nos composés. Les paramètres cinétiques de la décomposition thermique des complexes d'oxovanadium et de fer principalement l'énergie d'activation  $E$  et le facteur pré exponentiel  $A$  sont calculés par l'équation suivante :

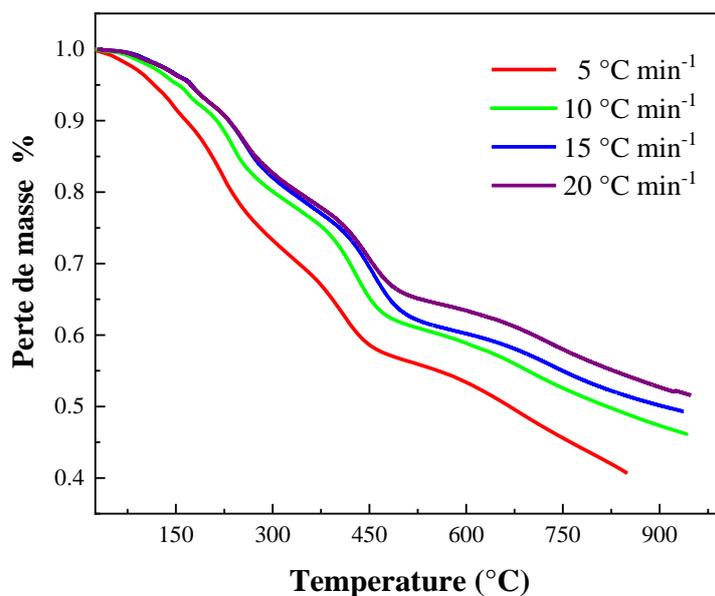
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \left\{ -\ln\left(\frac{E}{RT_{max}}\right) + \ln[n(1 - \alpha_p)^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_{max}} \quad (1)$$

- $\beta$ : est la vitesse de chauffe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ );
- $\alpha$ : est le taux de conversion qui est égale à  $(1-w/w_0)$ ;
- $w/w_0$ : est la perte de masse en pourcentage ;  $w$  et  $w_0$  sont les perte de masse en en temps 0 et en temps  $t$  respectivement et  $T_{\text{max}}$  est la température correspondante au maximum de  $da/dT$ .

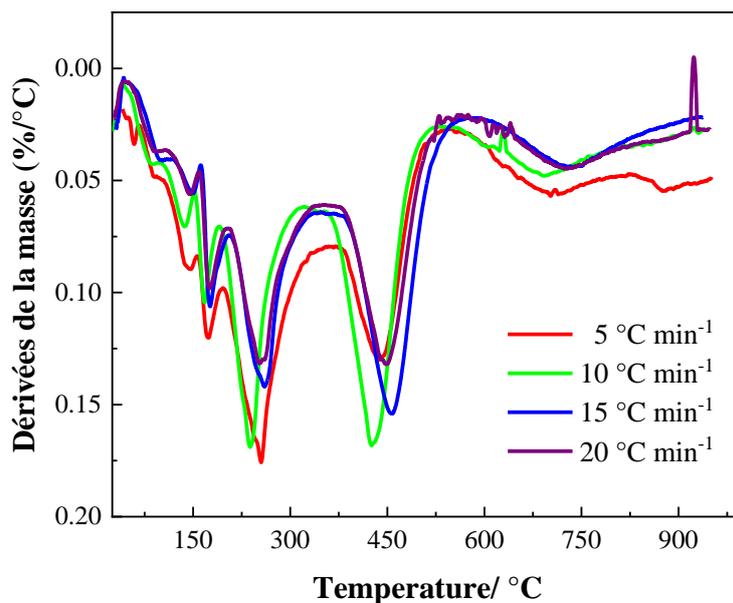
Cette méthode cinétique donne une seule valeur de  $E$  pour chaque étape de la réaction. Le tracé de  $\ln\left(\frac{B}{T_{\text{max}}^2}\right)$  en fonction de  $(1/T_{\text{max}})$  donne une droite avec une pente égale à  $-E/R$ .

Pour tracer la droite de Kissinger pour chaque étape de dégradation faire nous avons effectuées lors de cette étude des analyses thermiques gravimétriques et différentielles ATG et ATD pour des vitesses de chauffe de : 5, 10, 15 et 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les thermogrammes ATG du complexe d'oxovanadium VO(IV)L enregistrés à différentes vitesses de chauffe sont illustrés dans la figure II.19.

Lors de l'observation des différentes courbes thermiques nous remarquons qu'elles sont la même allure pour toutes les vitesses c'est-à-dire les mêmes étapes de décomposition le long de la chauffe.

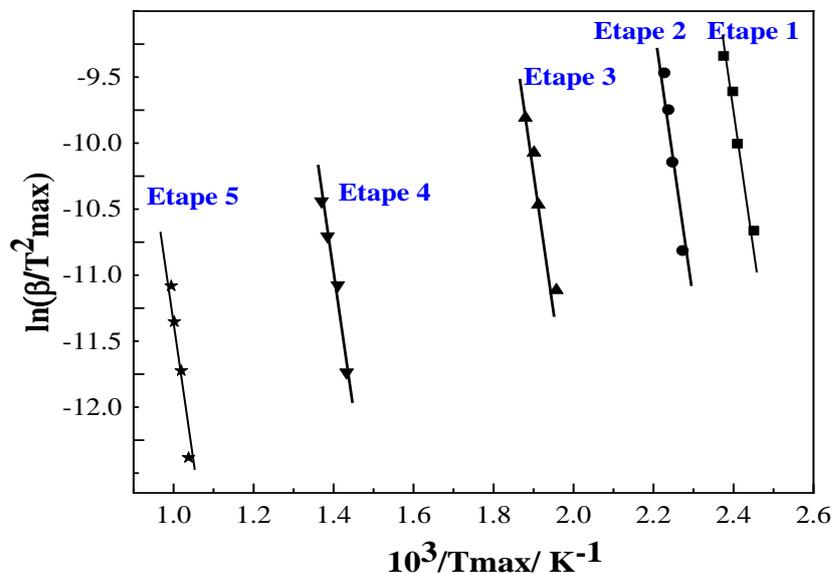


**Figure II.19.** Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.



**Figure II.20.** Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.

Les droites Kissinger tracées pour les cinq étapes de dégradation du complexe VO(IV)L sont montrés dans la figure suivante et les valeurs tirées sont prises sur le tableau II.11.



**Figure. II.21.** Droites de Kissinger du complexe VO(IV)L à différentes vitesses de chauffe de : 5, 10, 15, et 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Les tracés des droites de Kissinger pour le complexe VO(IV)L montrent qu'ils sont des droites de facteur de détermination  $R^2$  approche **99.41** dans le cas de la deuxième étape compris entre 150 et 190 °C, on observe que la plus basse valeur d'énergie a été obtenu pour la première étape c'est-à-dire la disparition de groupements méthyl (CH<sub>3</sub>) et la plus grande valeur a été obtenue pour la deuxième étape lors de la perte de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N. ainsi une valeur minimale de facteur de fréquence A est calculée pour la première étape et la grande valeur est calculée pour la deuxième. Les équations de ces droites pour les cinq étapes sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{Etape 1 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{17.96 \times 10^3}{T_{max}} + 33 & R=98.06\% \\
 \text{Etape 2 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{29.75 \times 10^3}{T_{max}} + 57 & R= 99.41 \% \\
 \text{Etape 3 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{17.2 \times 10^3}{T_{max}} + 22.8 & R= 97.76 \% \\
 \text{Etape 4 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{17.96 \times 10^3}{T_{max}} + 17.2 & R= 97.28 \% \\
 \text{Etape 5 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{29 \times 10^3}{T_{max}} + 18 & R= 98.73 \%
 \end{aligned}$$

Tableau II.11. Paramètre de Kissinger du complexe VO(IV)L.

	T <sub>max</sub> / °C				Kissinger		
	5	10	15	20	E/ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A/ s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> / %
VO(IV)L	136	142	144	148	149 ± 15	7.0×10 <sup>18</sup>	98.07
	166	170	174	176	247 ± 14	1.7×10 <sup>29</sup>	99.41
	238	250	252	259	143 ± 15	1.4×10 <sup>14</sup>	97.75
	425	439	449	456	166 ± 20	6.1×10 <sup>8</sup>	97.18
	692	708	725	734	242 ± 19	2.0×10 <sup>9</sup>	98.73

Pour le complexe de fer Fe(II)L, des caractérisations par les méthodes thermiques gravimétrique et différentielles ont été réalisées pour étudier la cinétique de dégradation de ce composé et son comportement au chauffage progressif. Ainsi les courbes thermiques sont enregistrées sous atmosphère inerte. Les courbes thermiques superposées sont présentées sur les figures II.22 et figure II.23.

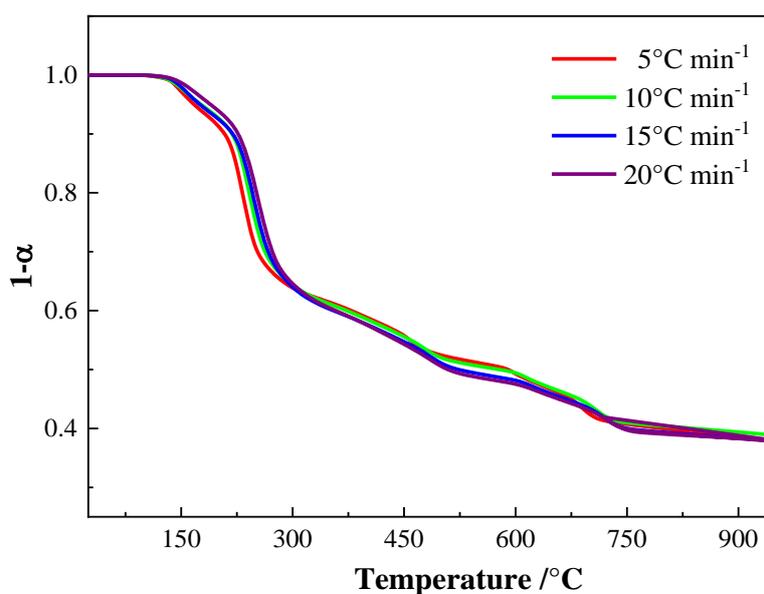
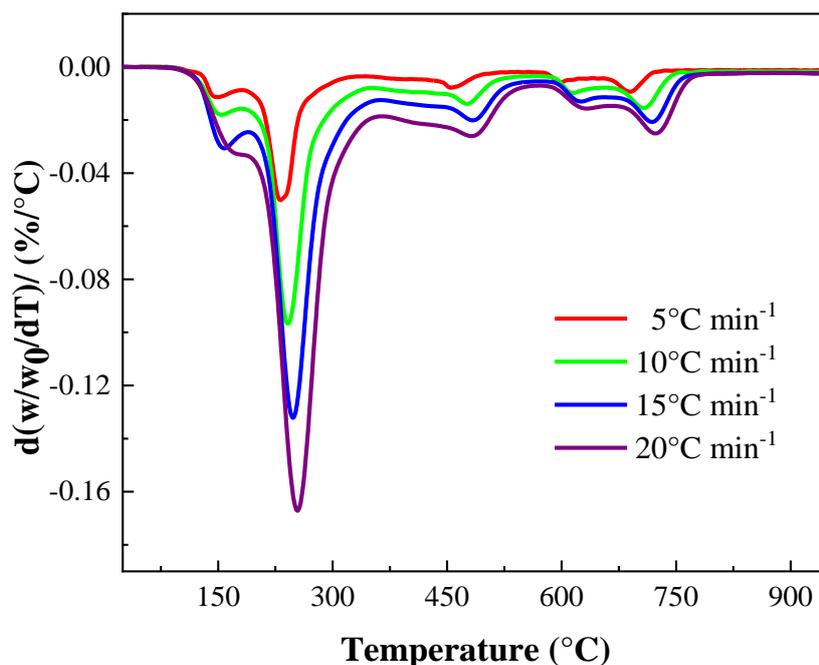
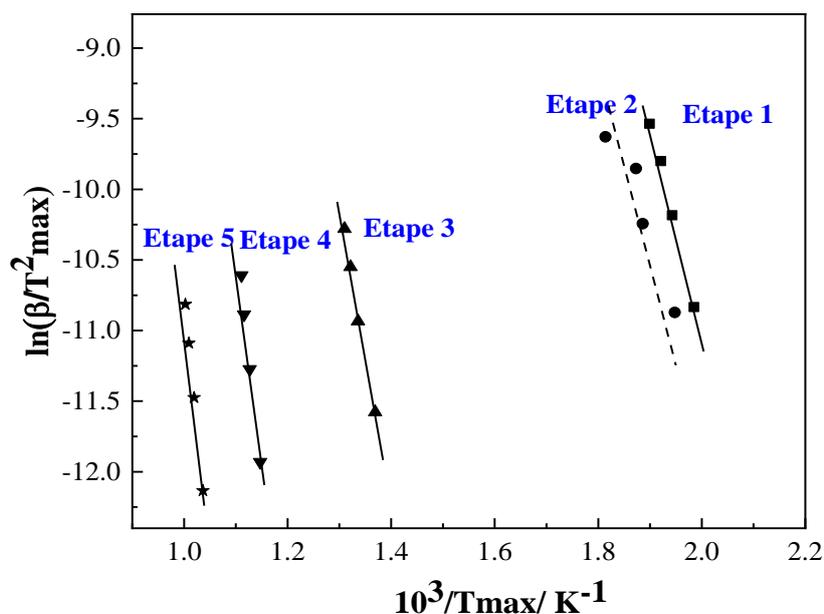


Figure II.22. Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) du complexe de fer tétradentate Fe(II)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20°C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.



**Figure II.23.** Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) du complexe de fer tétradentate Fe(II)L à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C.min<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote.

L'exploitation des courbes d'analyse différentielle et gravimétriques à quatre vitesses de chauffe dans la méthode de Kissinger a été effectuée pour étudier la cinétique des étapes de décomposition du complexe Fe(II)L. les droites de Kissinger tracées sont illustrées sur la figure II.24 et les valeurs sont portées dans le tableau II.12.



**Figure II.24.** Droites de Kissinger du complexe de fer tétradentate à différentes vitesses de chauffe de : 5, 10, 15, et 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Les équations suivantes des droites de Kissinger calculées dans le cas du complexe Fe(II)L représentent les cinq étapes de dégradation rencontrées et discutées au paravent. Les valeurs des énergies d'activation et les facteurs pré exponentiel A de chaque étape sont regroupés dans le tableau II.12.

$$\begin{aligned}
 \text{Etape 1 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -9.5 + 7.7 & R=91.97\% \\
 \text{Etape 2 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{15.3 \times 10^3}{T_{max}} + 19.6 & R= 99.70\% \\
 \text{Etape 3 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{21.9 \times 10^3}{T_{max}} + 18.4. & R= 99.52 \% \\
 \text{Etape 4 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{32 \times 10^3}{T_{max}} + 25 & R= 99.25 \% \\
 \text{Etape 5 : } & -\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{39 \times 10^3}{T_{max}} + 28 & R= 99.25 \%
 \end{aligned}$$

L'observation des valeurs des paramètres cinétiques ; l'énergie d'activation et le facteur exponentiel montre que la plus faible valeur d'énergie d'activation a été obtenu pour la deuxième étape dans une plage de température allant de 150 à 190 °C qui est traduite par la perte de deux phényles et la plus grande valeur a été calculé pour la dernière étape entre 660 et 940 °C qui celle de la perte de l'oxygène avec un facteur **R<sup>2</sup>=99.99 %**.

Tableau II.12. Paramètres cinétiques tirés par la méthode de Kissinger du complexe Fe(II)L.

	T <sub>max</sub> / °C				Kissinger		
	5	10	15	20	E/ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A/ s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> / %
<b>Fe(II)L</b>	147	151	156	158	173 ± 20	1.6×10 <sup>21</sup>	97.38
	231	242	247	253	127 ± 5	5.0×10 <sup>9</sup>	99.70
	457	475	484	490	162 ± 9	1.9×10 <sup>9</sup>	99.52
	598	613	624	629	267 ± 13	2.2×10 <sup>12</sup>	99.53
	692	708	718	724	320 ± 3	4.3×10 <sup>19</sup>	99.99

## II.4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la synthèse des complexes d'oxovanadium et de fer avec deux différents types de ligand bidenté (NO) et tétradenté (NNOO). Les démarches expérimentales ont été cités. Ces complexes ont été caractérisés par les différentes technique spectroscopiques à savoir l'UV-Visible, l'infrarouge, la spectroscopie de masse pour confirmer les structures de ces composés. De même, des analyses thermiques ont été aussi effectuées pour étudier ses dégradation autours de chauffage.

**Références bibliographiques**

- [1] F. Bedioui, Y. Bouhlier, *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 2485–2491.
- [2] A.W. Nichols, S. Chatterjee, M. Sabat, C.W. Machan, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 2111–2121.
- [3] C.P. Horwitz, R.W. Murray, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *160*, 389–404.
- [4] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *Polyhedron* **2014**, *67*, 59–64.
- [5] A. Ourari, S. Messali, B. Bouzerafa, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, L. M. Strawsine, D. G. Peters, *Polyhedron* **2015**, *97*, 197–201.
- [6] R.N. Mukherjee, A. J. Abrahamson, G. S. Patterson, T. D. P. Stack, R. H. Holm, **1988**, *27*, 2137–2144.
- [7] P. Karuppasamy, D. Thiruppathi, J. Vijaya Sundar, V. Rajapandian, M. Ganesan, T. Rajendran, S. Rajagopal, N. Nagarajan, P. Rajendran, V. K. Sivasubramanian, *Arabian Journal for Science and Engineering* **2015**, *40*, 2945–2958.
- [8] J. R. Zamian, E. R. Dockal, *Transition Metal Chemistry* **1996**, *21*, 370–376.
- [9] A. Ourari, C. Zoubeidi, W. Derafa, S. Bouacida, H. Merazig, E. Morallon, *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43*, 3163–3182.
- [10] T. Akitsu, T. Itoh, *Polyhedron* **2010**, *29*, 477–487.
- [11] M. Kojima, H. Taguchi, M. Tsuchimoto, K. Nakajima, *Coordination Chemistry Review* **2003**, *237*, 183–196.
- [12] L. Nalanda Sharada, M.C. Ganorkar, *IJC-1988*, *27*.
- [13] W. J. Geary, *Coordination Chemistry Review* **1971**, *7*, 81–122.
- [14] I. Ali, W. A. Wani, K. Saleem, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Nano-Metal Chemistry* **2013**, *43*, 1162–1170.
- [15] P. K. Sasmal, A. K. Patra, A. R. Chakravarty, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, *102*, 1463–1472.
- [16] H. Han, L. Lu, Q. Wang, M. Zhu, C. Yuan, S. Xing, X. Fu, *Dalton Transaction* **2012**, *41*, 11116–11124.
- [17] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, E. Jeanneau, B. Shaabani, *Journal of Chemistry* **2013**, *2013*, 1–12.

- [18] R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon, **1966**.
- [19] G. A. Kolawole, K. S. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Transaction* **1981**, 1241–1245.
- [20] G. C. Percy, D. A. Thornton, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **1972**, *34*, 3357–3367.
- [21] Y. Yang, Y. Zhang, S. Hao, J. Guan, H. Ding, F. Shang, P. Qiu, Q. Kan, *Applied Catalysis General* **2010**, *381*, 274–281.
- [22] K. Savithri, H. D. Revanasiddappa, *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2018**, *2018*, 2452869.
- [23] A. Yaul, G. Pethe, R. Deshmukh, A. Aswar, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, *113*, 745–752.
- [24] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 908–911.
- [25] H.E. Kissinger, *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 1702–1706.

# ***CHAPITRE 3 :***

## ***« Comportement Electrochimique »***

### III.1. INTRODUCTION

L'électrochimie s'intéresse à l'étude des réactions mettant en jeu un transfert électronique et qui donne lieu à des espèces oxydées ou réduites. Les méthodes électrochimiques sont considérées comme les moyens puissants dans l'étude du comportement des espèces électroactives aux cours d'une réaction électrochimique. La voltammétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. Le grand intérêt de cette technique est son pouvoir et capacité d'acquérir rapidement des informations considérables sur la thermodynamique des processus d'oxydoréduction, de la cinétique de transfert de charge et sur les phénomènes couplés aux réactions électrochimiques à savoir des réactions chimiques et des phénomènes d'adsorption.

Les complexes bases de Schiff synthétisés dans notre cas ont fait l'objet d'une étude électrochimique par voltammétrie cyclique durant laquelle des balayages de potentiel s'effectuent le long d'un domaine choisi et des courants sont enregistrés afin d'illustrer la cinétique des réactions à l'interface électrode-électrolyte des espèces électroactives présents. Les mesures électrochimiques telles que les potentiels de pic anodiques ( $E_{pa}$ ) ou cathodiques ( $E_{pc}$ ), la différence de potentiel ( $\Delta E_p$ ) et le potentiel demi-pic  $E_{1/2}$  du processus redox réversible effectué dans différents solvants, peuvent indiquer des effets sur la thermodynamique et cinétique du système redox.

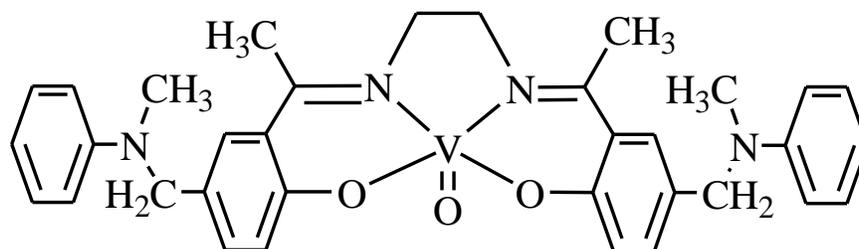
Dans ce contexte, plusieurs solvants non aqueux tels que l'acétonitrile (ACN), le dichlorométhane (DCM), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) ont été utilisés pour étudier le comportement électrochimique des complexes base de Schiff sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètres utilisée comme électrode de travail, en utilisant le tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) et le perchlorate de lithium ( $LiClO_4$ ) comme électrolytes supports. Les manipulations des études électrochimiques ont été effectués à la température ambiante dans une cellule à trois électrodes sous barbotage d'azote. Cette partie englobe l'étude des complexes de fer et d'oxovanadium symbolisés par les  $Fe(II)L$ ,  $VO(IV)L$ ,  $Fe(II)L_2$  et  $VO(IV)L_2$ .

## III.2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF TETRADENTATE

Cette partie est consacré à l'étude du comportement électrochimique des deux complexes VO(IV)L et Fe(II)L dans des solvants organiques comme le DMSO, le DMF et le DCM et l'AN. Les paramètres électrochimiques sont calculés et l'effet de ces solvants a été étudié.

### III.2.1. Etude électrochimique du complexe d'oxovanadium VO(IV)L

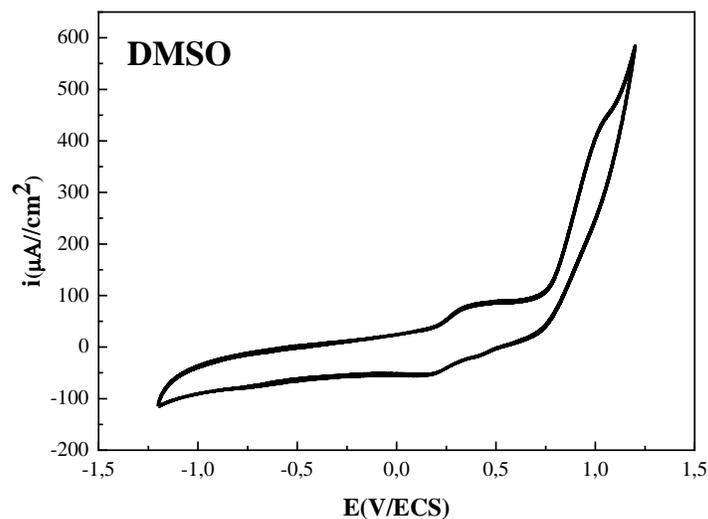
La structure moléculaire du complexe est représentée sur le schéma ci-dessous :



*Figure III.1. Structure chimique du complexe de VO(IV)L.*

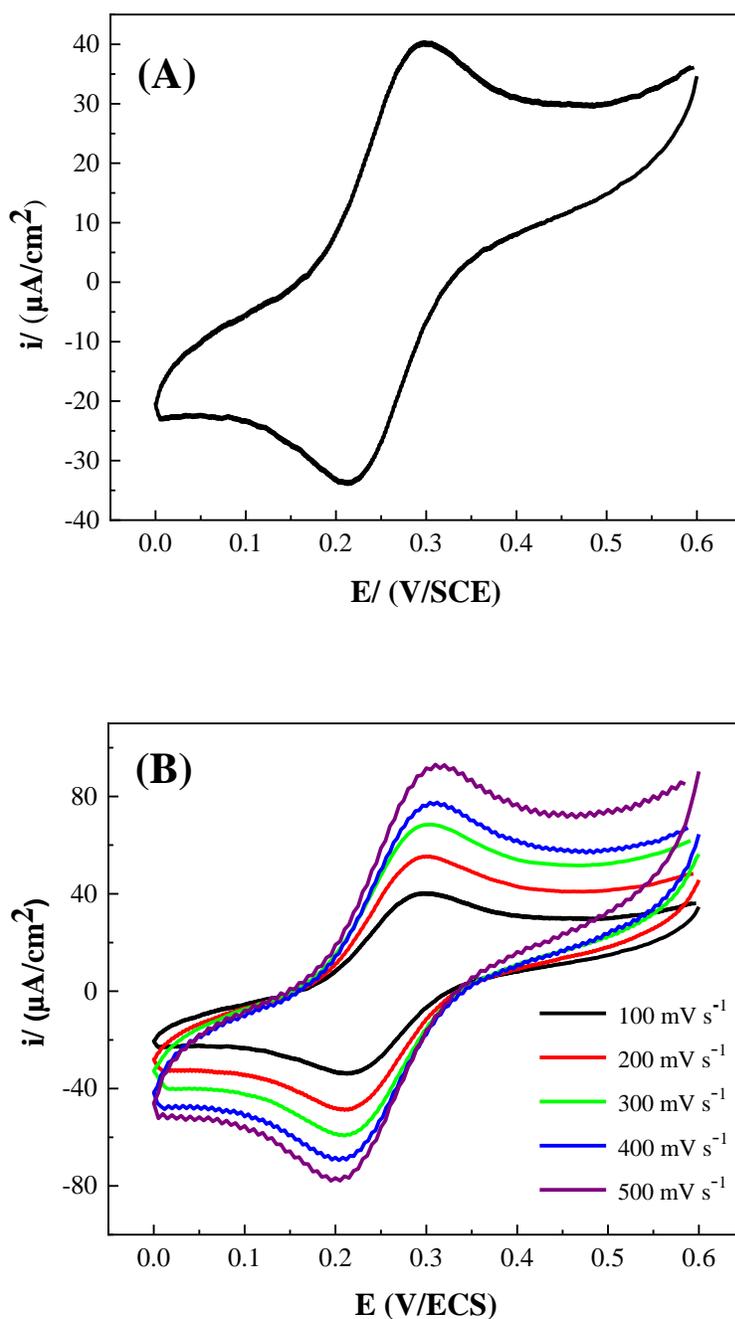
#### III.2.1.1. Comportement électrochimique dans le DMSO

L'étude électrochimique du complexe VO(IV)L a été effectuée à température ambiante en solution du DMSO sur la plage de potentiel allant de -1200 à 1200 mV/ECS à une vitesse de balayage de 100mV/s sur une électrode de carbone vitreux. Les propriétés rédox du complexe étudié sur toute l'étendue du domaine de balayage du potentiel sont représentées sur la figure III.2.



**Figure III.2.** Voltammogramme du complexe  $VO(IV)L$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1200 et +1200 mV/ECS, à  $v = 100mV/s$ .

L'observation de ce voltammogramme et la comparaison avec celui du ligand correspondant [1] permet d'observer une réponse électrochimique entre 0 et 0,6 V/ECS. Pour mieux voir cette réponse, nous avons limité le domaine de balayage à cette zone et enregistré le voltammogramme ainsi présenté dans la figure III.3A avec une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une solution de DMSO pour une concentration  $10^{-3} M$  avec TBAP comme sel support. Ce voltammogramme montre un pic d'oxydation à 298 mV/ECS caractéristique de l'oxydation de vanadium V(IV) au V(V) et un pic de réduction réversible de vanadium V(V) au V(IV) à 212 mV/ECS [2].



**Figure III.3.** (A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam = 3mm), entre 0 et +600 mV/ECS, à  $v=100\text{mV/s}$  ; (B) Même conditions à des vitesses de balayage allant de 100 à 500 mV/s.

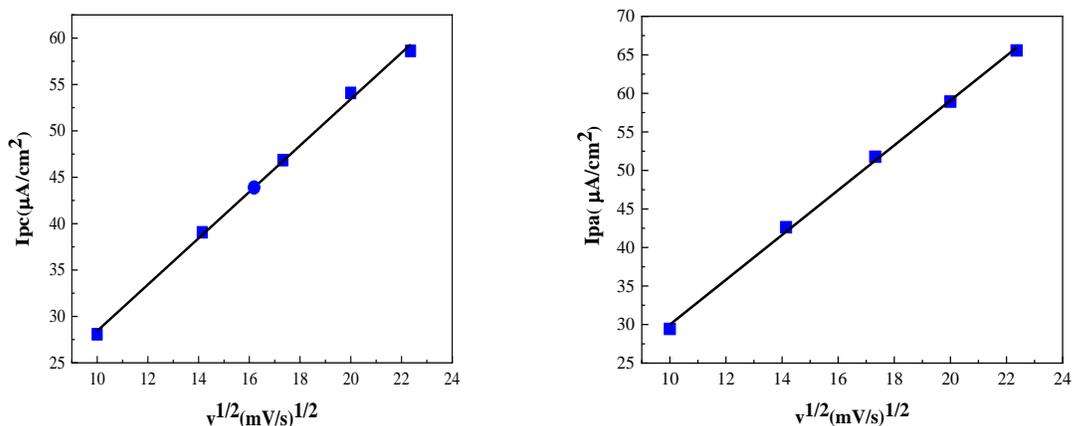
L'effet de la vitesse de balayage sur le comportement d'oxydoréduction du complexe d'oxovanadium a été étudié. Les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de balayage sont présentés sur la figure III.3B. Les résultats des paramètres électrochimiques obtenus des courbes de voltammétrie cycliques sont portés dans le tableau III.1.

➤ *Variation du potentiel*

Les résultats des paramètres électrochimiques montrent que lors de l'augmentation de la vitesse de balayage de 100 à 500 mV/s, la différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique augmente d'une valeur de 80 à 110. La valeur du potentiel de demi pic est de l'ordre de 0,251 V par rapport à l'ECS.

➤ *Variation du courant*

Le tracé du courant de pic cathodique ( $I_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage  $v^{1/2}$  présenté dans la (Figure III.4), était linéaire révélant que la cinétique de réduction du complexe est contrôlée par la diffusion. Notons toutefois que Le rapport des courants  $i_{pa}/i_{pc}$  est proche de 1, ceci indique la réversibilité du système d'oxovanadium V(IV)/V(V).



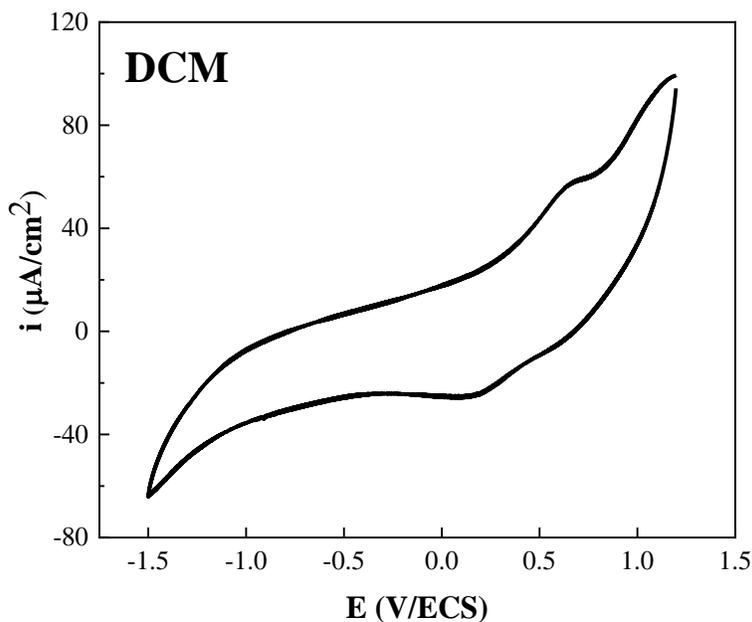
**Figure III.4.** Courants de pic anodique et cathodique du complexe VO(IV)L dans le DMSO.

Tableau III.1. Paramètre électrochimique du complexe VO(IV)L dans de le DMSO.

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_{pc}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta E$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>100</b>	291	211	30	28	80	251	1,04
<b>200</b>	295	209	43	39	86	252	1,08
<b>300</b>	300	207	52	47	93	254	1,10
<b>400</b>	306	204	59	54	102	255	1,08
<b>500</b>	312	202	66	59	110	257	1,11

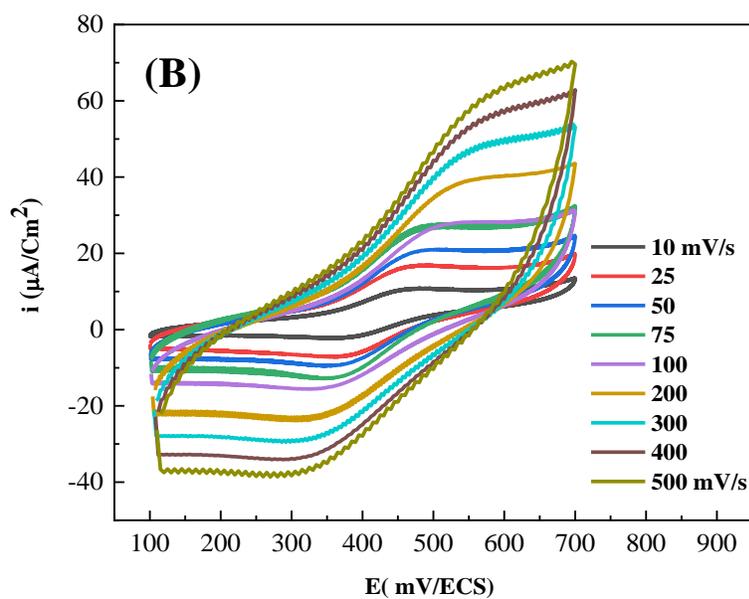
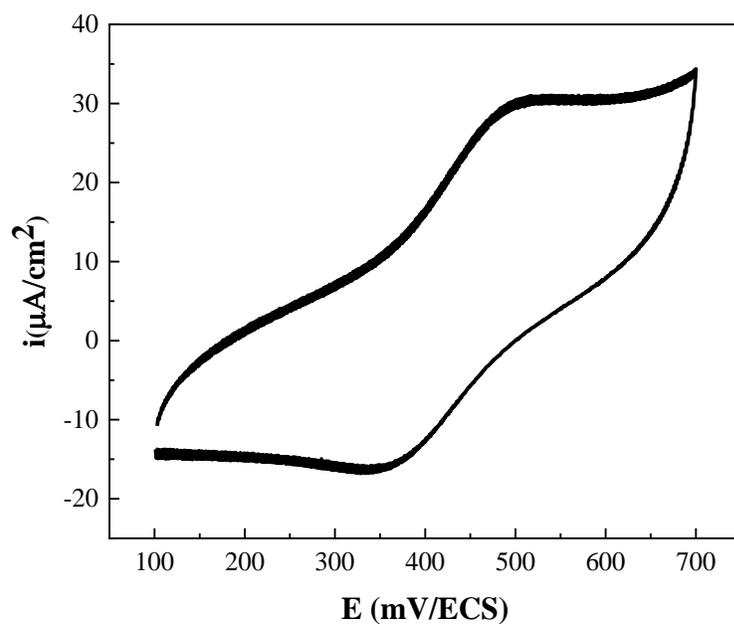
### III.2.1.2. Comportement électrochimique dans le DCM

Le voltammogramme du complexe VO(IV)L tracé dans le dichlorométhane comme solvant, avec un sel support TBAP, a été enregistré à température ambiante sur une plage de potentiel allant de -1500 à 1500 mV/ECS. Le comportement électrochimique du complexe étudié sur toute l'étendue du domaine choisie est représenté sur la figure III.5.



**Figure III.5.** Voltammogramme du complexe  $\text{VO}(\text{IV})\text{L}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution  $\text{CH}_2\text{CL}_2$  contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1500 et +1500 mV/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dans ce tracé voltammétrique du complexe d'oxovanadium, on remarque la présence d'un pic d'oxydation situé à un potentiel de 650 mV et courant de 57,52 A et un pic de réduction à 139 mV et -25,72 caractéristiques du couple d'oxovanadium (V/IV). Afin de mieux repérer le positionnement des pics d'oxydoréduction du système V (V/IV) dans le dichlorométhane, une limitation du domaine de balayage de potentiel a été effectuée entre 100 et 700 mV avec une vitesse de 100 mV/s. Le voltammogramme correspondant est présenté dans la figure suivante (Figure III.6A).



**Figure III.6.** (A) Voltammogramme du complexe  $VO(IV)L$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution DCM contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à des vitesses de balayage allant de 100 mV/s ; (B) à différentes vitesses de balayage.

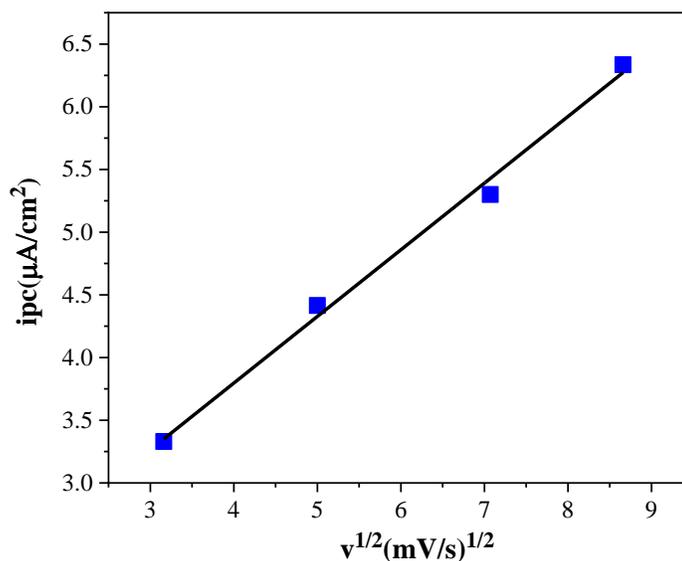
Pour étudier les paramètres électrochimiques de ce complexe dans le dichlorométhane des enregistrements des tracés de l'évolution du courant en fonction du potentiel de balayages ont été effectués dans le domaine de potentiel de 100 à 700 mV avec des vitesses de 10 jusqu'à 500 mV/s. Les courbes de voltammétrie cyclique sont présentés sur la figure III.6B et les paramètres électrochimiques déduits de ces voltammogrammes sont données dans le tableau III.2.

➤ **Variation du potentiel**

L'observation des valeurs des potentiels enregistrés pour différentes vitesses de balayage permet de constater des déplacements de potentiel de pic d'oxydation anodique  $E_{pa}$  du système d'oxydoréduction V(IV) au V(V) vers les valeurs positives et un déplacement des potentiels de réduction  $E_{pc}$  vers des valeurs négatives. Les valeurs de la différence du potentiel  $\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$  sont supérieures à 80 mV suggérant que le système tend vers la quasi réversibilité ou l'irréversibilité dans le dichlorométhane. Les valeurs des potentiels des demi pic sont de l'ordre de 420 mV pour une vitesse de 10 mV/s et de 429 mV pour une vitesse de 75 mV/s.

➤ **Variation du courant**

Pour ce qui concerne l'évolution du courant au cours du balayage ; les rapports des courants anodiques et cathodiques  $I_{pa}/I_{pc}$  est différent de l'unité ce qui exprime que le système d'oxydoréduction est quasi réversible. Le tracé du courant de pic cathodique  $I_{pc}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage  $v^{1/2}$  est présenté sur la figure III.7. Il est linéaire suggérant une cinétique contrôlée par la diffusion.



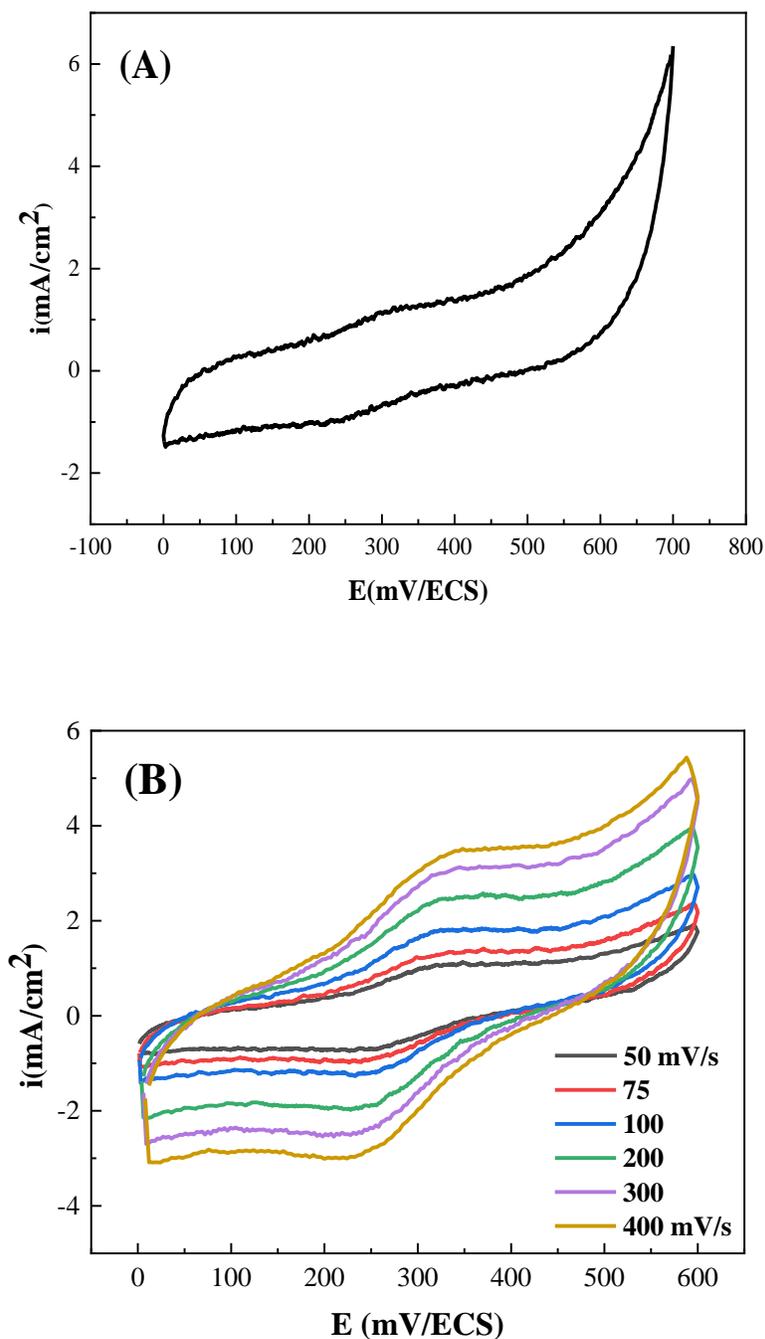
**Figure III.7.** Courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du complexe VO(IV)L enregistré dans le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Tableau III.2.** Paramètres électrochimiques du complexe VO(IV)L dans de le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Vitesse de balayage (mV/s)	$v^{1/2}$	$E_{pa}$	$I_{pa}$	$E_{pc}$	$I_{pc}$	$\Delta E$	$E_{1/2}$	$i_{pa}/i_{pc}$	$\log v$
10	3,16	466,5	5,10	375,2	3,33	91,3	420,85	1,53	1,00
25	5,0	462,5	7,48	383	4,42	79,5	422,75	1,69	1,40
50	7,07	481,5	9,87	379,5	5,87	102	430,5	1,68	1,70
75	8,66	483,2	11,65	376,7	3,34	106,5	429,95	3,49	1,88

### III.2.1.3. Comportement électrochimique dans le DMF

L'étude des caractéristiques électrochimiques du complexe d'oxovanadium VO(IV)L dans le DMF sur une électrode de carbone vitreux en présence du TBAP comme sel support est réalisée en premier lieu par voltammétrie cyclique à une vitesse de balayage de 100 mV/s. le voltammogramme correspondant est illustré dans la figure III.8A suivante :



**Figure III.8.** (A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution de DMF contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à des vitesses de de 100 mV/s ; (B) à différentes vitesses de balayage.

Ce voltammogramme montre clairement la présence de deux pics, un pic d'aller et un autre retour caractéristique de couple d'oxydoréduction du métal vanadium, il s'agit de V(IV)/V(V). Pour comprendre le comportement électrochimique du complexe dans le DMF, des courbes voltammétriques ont été tracés à des vitesses de balayage différentes allant de 50 jusqu'à 400 mV/s. Les courbes caractéristiques obtenues sont données dans la figure III.8B. L'exploitation des courbes enregistrées à différentes vitesses de balayage de 50 jusqu'à 400 mV/S permet de tirer des résultats et conclusions quant au comportement électrochimique du complexe dans ces milieux. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont résumées dans le tableau III.3.

➤ *Variation du potentiel et du courant*

Les valeurs de potentiels enregistrées dans ce solvant révèlent encore une fois l'effet du solvant sur les comportements redox du système V(IV)/V(V). Cependant lors de l'évolution de la vitesse de balayage, on aperçoit toujours l'augmentation de la différence de potentiel entre le pic cathodique et le pic anodique du système jusqu'à une valeur 117 pour une vitesse de 300 mV/S. Les courants de demi pic enregistrés sont aux alentours de 288 mV/ECS. Ainsi que, le rapport du courant anodique au courant cathodique est supérieur à 1 indiquant que le système est quasi réversible.

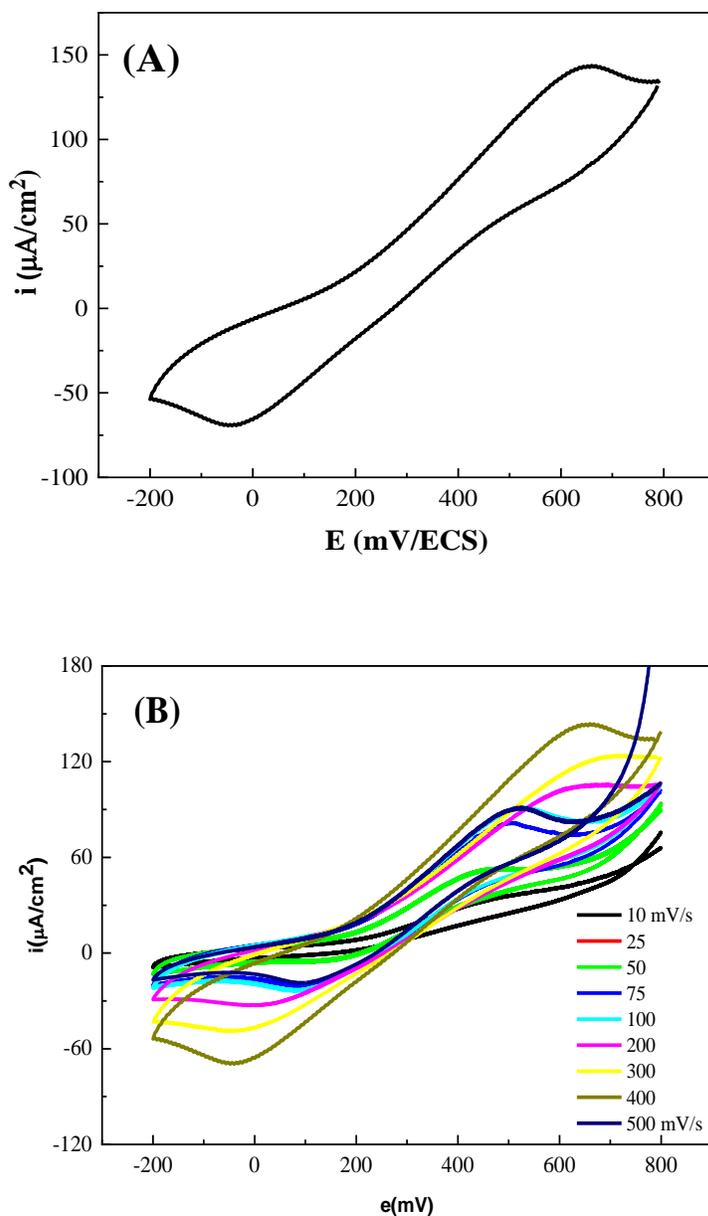
**Tableau III.3.** Paramètres électrochimiques du complexe VO(IV)L dans le DMF.

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$i_{pa}/i_{pc}$
<b>50</b>	326	250	76	288	1,4
<b>75</b>	335	237	98	286	1,4
<b>100</b>	334	234	100	284	1,4
<b>200</b>	338	229	109	283	1.2
<b>300</b>	336	219	117	217	0.99
<b>400</b>	350	222	112	285	1.15

#### III.2.1.4. Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN)

L'étude des caractéristiques électrochimiques du complexe VO(IV) dans le milieu acétonitrile a été effectuée dans les mêmes conditions que les autres solvants. C'est-à-dire à une concentration de  $10^{-3}$  M du complexe objet d'étude et 0.1 M de sel support TBAP sous barbotage par l'azote.

La courbe de voltammétrie cyclique obtenue à une vitesse de balayage de 100 mV/s est présentée sur la figure III.9A.

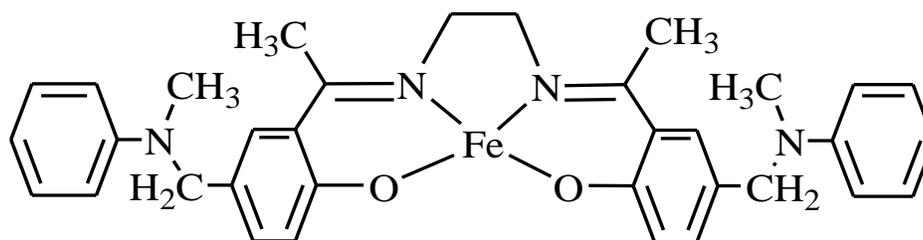


**Figure III.9.** (A) Voltammogramme du complexe  $\text{VO(IV)L}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre 100 et +700 mV/ECS, à une vitesse de de 100 mV/s ; (B) à différent vitesse de balayage.

La courbe de voltammétrie cyclique indique la présence d'un pic d'oxydation  $E_{pa}$  situé à 653.76 mV suivi d'un autre pic de réduction dans une zone lointaine vers -43.36 mV / ECS. Ce résultat indique que le système existant est lent. Il est à remarquer aussi que notre complexe présente un comportement étrange avec une grande différence de potentiel qui peut s'expliquer par un environnement de coordination différent autour de l'atome de vanadium comme il a été rencontré en milieu acétonitrile pour des complexes de vanadium similaires [3]. Le balayage à différentes vitesses de 10 à 500 mV/s permet de tracer les voltammogrammes présentés dans la figure III.9B montre le même comportement ; et on enregistre aussi un déplacement des potentiels d'oxydation et un déplacement de celui de réduction avec augmentation des intensités des pics d'oxydation et de réduction.

### III.2.2. Etude électrochimique de Fe(II)L

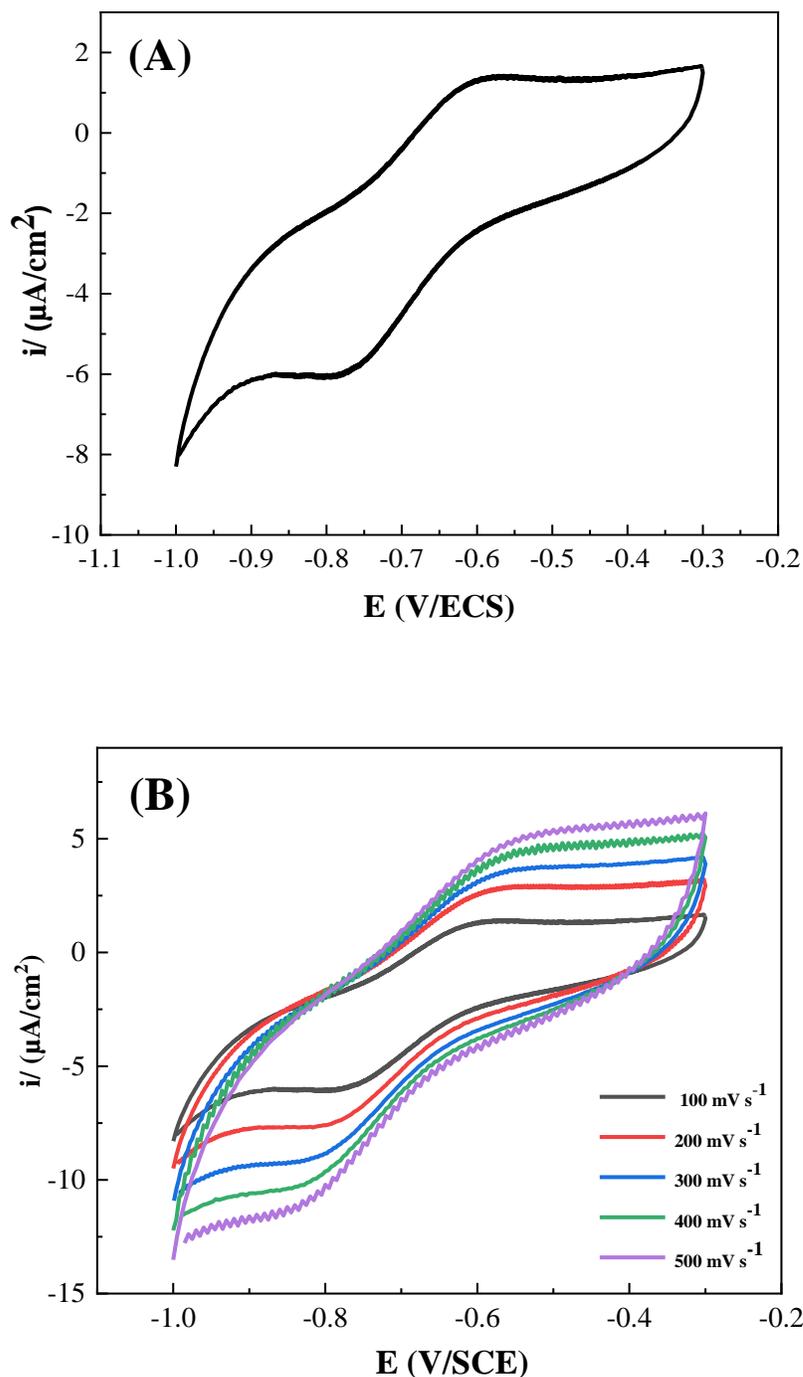
La structure moléculaire du complexe est représentée sur le schéma ci-dessous :



*Figure III.10. Structure chimique du complexe de Fe(II)L.*

#### III.2.2.1. Comportement électrochimique du complexe Fe (II)L dans le DMSO

L'étude du comportement électrochimique du complexe de fer Fe(II)L était réalisée dans une solution de DMSO contenant le complexe avec une concentration de  $10^{-5}$  M à une température ambiante et en présence du sel support TBAP 0,1 M. Le voltammogramme cyclique enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s est porté sur la figure suivantes :

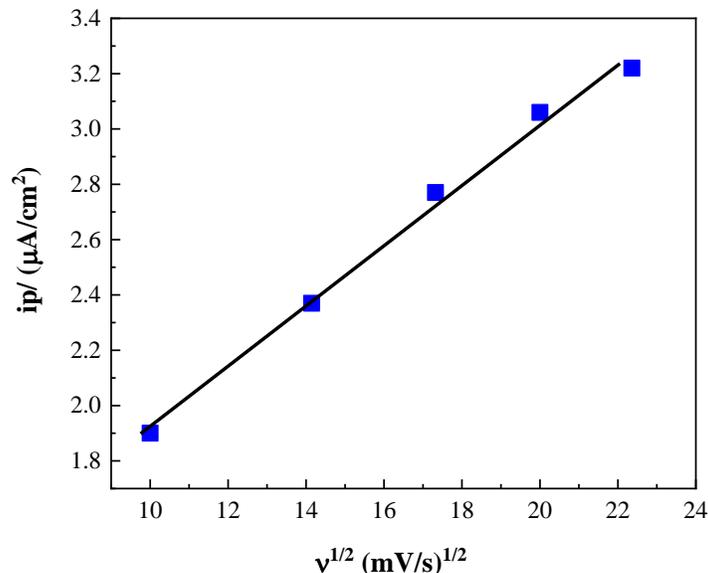


**Figure III.11.** (A) Voltampérogramme du complexe  $\text{Fe(II)L}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution de DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de carbone vitreux (Diam=3mm), entre -1100mV et -200 mV/ECS, à une vitesse de 100 mV/s ; (B) à différentes vitesses de balayage.

Ce voltammogramme montre la présence d'un pic anodique à -595 mV et un autre pic cathodique à -788 mV/ECS. Ces deux pics sont caractéristiques du couple redox Fe(III)/Fe(II). Ce système montre une différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique d'une valeur supérieure à 100 mV indiquant la quasi réversibilité du système correspondant. L'étude des paramètres électrochimiques du présent complexe Fe(II)L dans le DMSO était réalisée par le tracé des voltammogrammes correspondants à des vitesses de balayage de 100 à 500 mV/s. Les tracés obtenus sont illustrés dans la figure III.11B et les paramètres électrochimiques caractéristiques sont englobés dans le tableau III.4.

➤ *Variation du courant et du potentiel*

Les paramètres électrochimiques de potentiel et de courant portés dans le tableau III.4 montrent une augmentation des intensités des pics anodique et cathodique avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Le potentiel des demi pics est vers 690 mV. Le rapport des courants des pics  $i_{pa}/i_{pc}$  avoisine 0,8. Le tracé du courant ( $I_{pa}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse  $v^{1/2}$  est linéaire indiquant l'existence d'un processus contrôlé par la diffusion (Figure III.12).



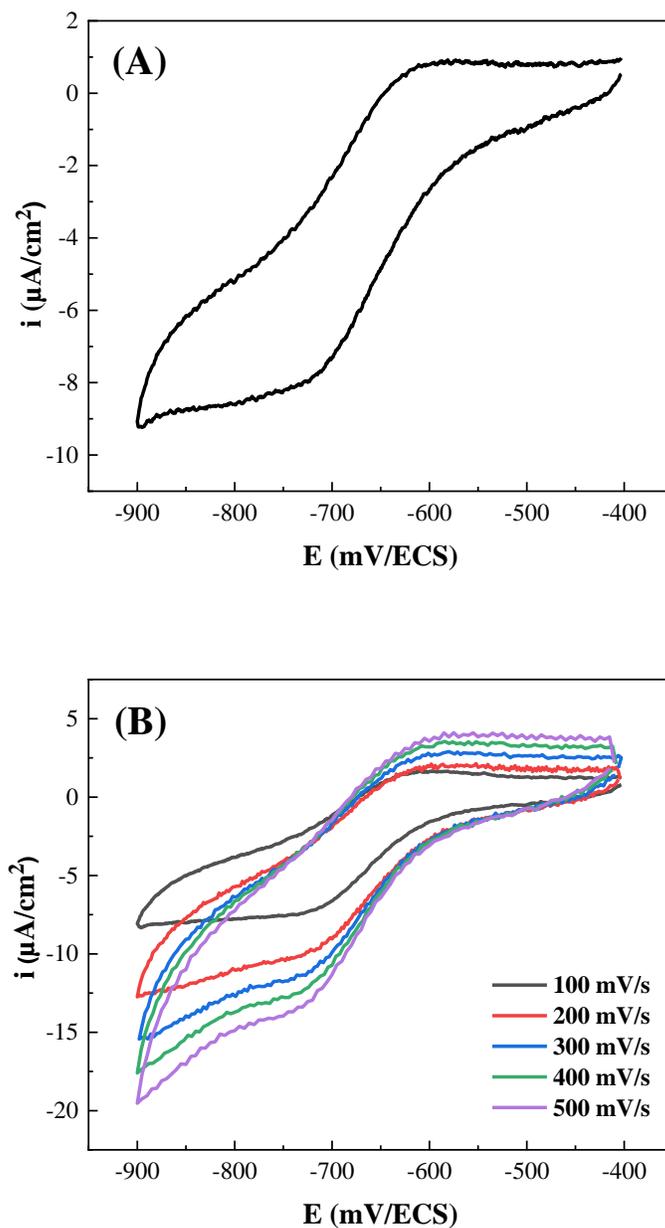
**Figure III.12.** Tracé du courant de pic anodique en fonction de  $v^{1/2}$ .

Tableau III.4. Paramètres électrochimique du complexe Fe(II)L dans le DMSO.

Composé	$v$ ( $mV s^{-1}$ )	$E_{p_a}$ $mV$	$E_{p_c}$ $mV$	$i_{p_a}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$i_{p_c}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$\Delta E_p$ $mV$	$E_{1/2}$ $mV$	$i_{p_a}/i_{p_c}$
Fe(II)L	100	-596	-788	2	- 2	192	692	0.87
	200	-568	-813	2	- 3	245	691	0.73
	300	-548	-831	3	- 3	283	690	0.82
	400	-534	-849	3	- 4	315	692	0.86
	500	-526	-864	3	- 4	338	695	0.87

### III.2.2.2. Comportement électrochimique du complexe Fe (II)L dans le DMF

L'étude électrochimique du complexe de fer Fe(II)L par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux à une solution de DMF  $10^{-3}$  M avec le TBAP comme sel support à une vitesse de 100 mV/s donne le voltammogramme présenté sur la figure III.13A. Ce voltammogramme montre la présence des pic d'oxydoréduction caractéristique du couple Fe(III)/Fe(II). Le pic anodique est enregistré à -618 mV/ECS et le pic cathodique est à -730 mV/ECS. L'étude du comportement de ce complexe à différentes vitesses a été aussi effectuée à des vitesses de 100 à 500 mV/s sur une plage de potentiel de -1 V jusqu'à -0.2 V/ECS.



**Figure III.13.** (A) Voltammogramme du complexe  $\text{Fe(II)L}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution de DMF contenant  $0,1 \text{ M}$  TBAP sur électrode de carbone vitreux ( $\text{Diam}=3\text{mm}$ ), entre  $-1000 \text{ mV}$  et  $-200 \text{ mV}/\text{ECS}$ , à une vitesse de  $100 \text{ mV/s}$ ; (B) à différentes vitesses de balayage.

➤ *Variation du courant et du potentiel*

Les paramètres électrochimiques de ce composé dans le DMF ont été déduites des courbes voltammétriques réalisées à des vitesses de balayage de 100 mV/ECS présentées dans la figure III.13B. La valeur du potentiel de demi pic enregistré pour une vitesse de 100 mV/s est de -674 mV/ECS, alors que celle de 500 mV/ECS est de 668 mV. Selon ces résultats, on peut remarquer le déplacement des potentiels des pic d'oxydation vers les valeurs positive et le déplacement des pics de réduction vers des valeurs négatives ce qui engendre l'augmentation de la différence de potentiel entre les deux pics et laisse à conclure que le système est quasi-réversible. L'ensemble de ces résultats est porté dans le tableau suivant :

**Tableau III.5.** Paramètres électrochimique du complexe Fe(II)L dans le DMF.

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$i_{pa}/i_{pc}$
100	-618	-730	76	288	1,4
200	595	-736	98	286	1,4
300	-592	-744	100	284	1,4
400	-587	-749	109	283	1.2
500	-583	-754	117	217	0.99
600	350	222	112	285	1.15

### III.3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES BASE DE SCHIFF BIS-BIDENTATE

Les études du comportement électrochimique des complexes issus des bases de Schiff bidentées Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub> ont été réalisées par voltammétrie cyclique dans des solutions contenant le complexe à étudier avec une concentration de 10<sup>-3</sup> M. L'électrolyte support utilisé est le LiClO<sub>4</sub> avec une concentration de 0.1 M. Les études ont été effectuées dans des solvants choisis selon la solubilité du complexe et celle du sel support. Les tracés sont réalisés dans une cellule conventionnelle à trois électrodes où l'électrode de travail est en carbone vitreux ou platine sous barbotage par l'azote.

### III.3.1. Etude électrochimique du complexe VO(IV)L<sub>2</sub>

La structure moléculaire du complexe est représentée sur le schéma ci-dessous :

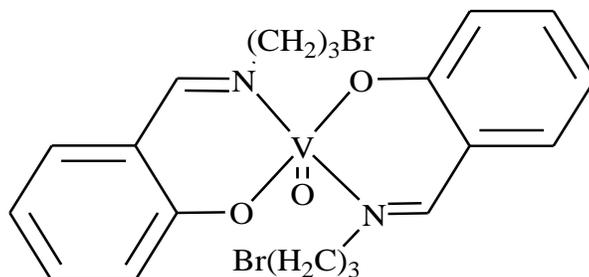


Figure III.14. Structure chimique du complexe de VO(IV)L<sub>2</sub>.

#### III.3.1.1. Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN)

Le tracé voltammétrique du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> enregistré dans une solution d'acétonitrile dans une plage de potentiel entre -1,2 à 1,6 V/ECS sur une électrode de platine est présenté dans la figure suivante :

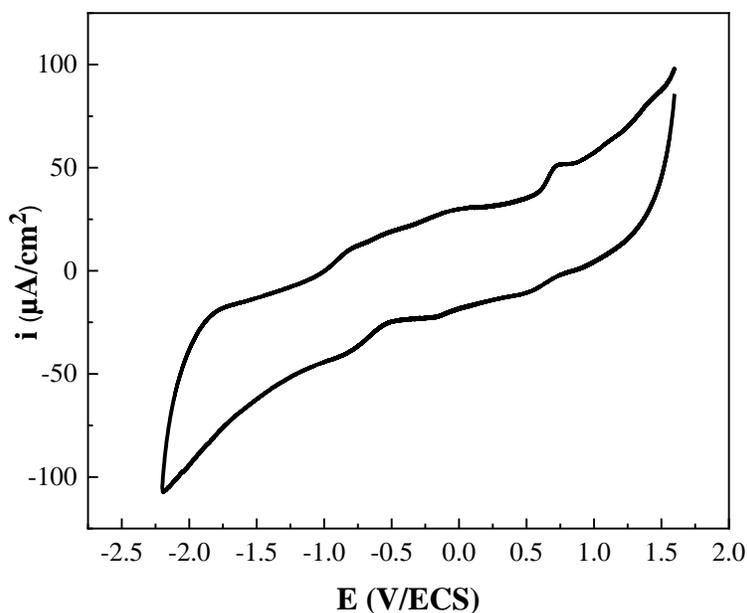
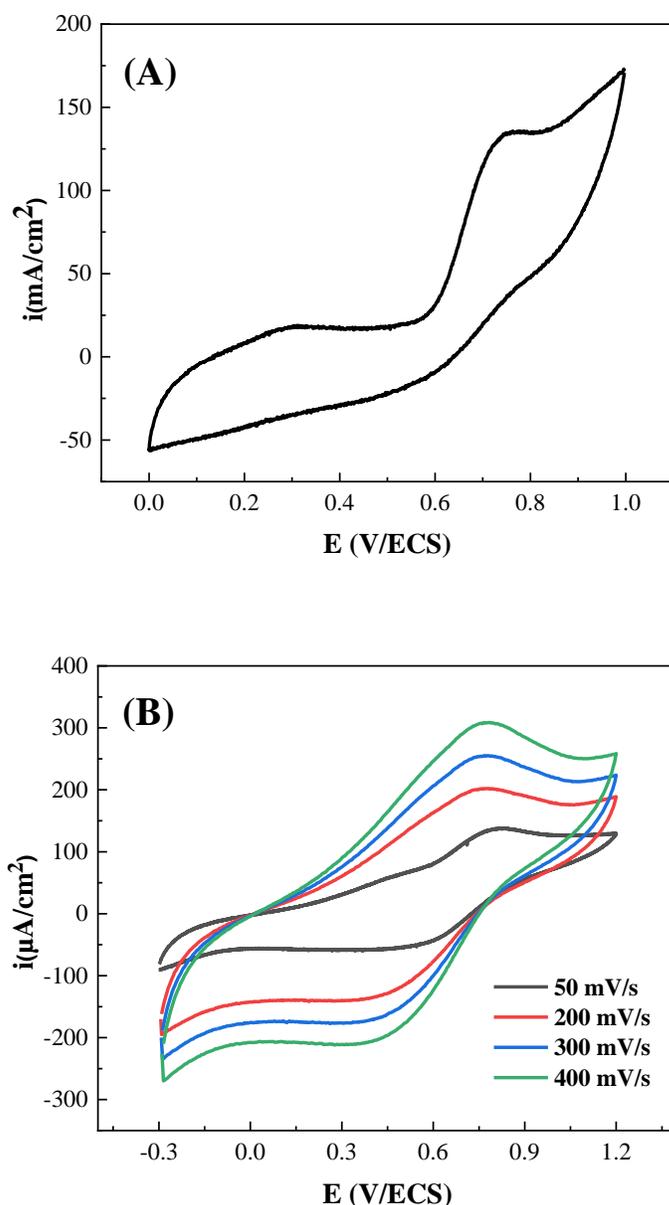


Figure III.15. Voltammogramme du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup>M) enregistré dans une solution d'ACN contenant 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sur électrode de Pt, entre -2.2 V et 1.6/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.

L'observation de ce voltammogramme montre la présence d'un pic d'oxydation à 730 mV/ECS suivi d'un pic de réduction de faibles intensités à un potentiel de 504 mV/ECS. Caractéristique du couple d'oxydoréduction de V(IV)/V(V). Le rétrécissement du domaine de balayage entre 0 et 1 V donne le voltammogramme présenté ci-après (Figure III.16A) :



**Figure III.16.** (A) Voltammogramme du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup>M) enregistré dans une solution d'ACN contenant 0,1 M LiClO<sub>4</sub> sur électrode de Pt, entre 0 V et 1V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s ; (B) à différentes vitesses de balayage.

Ce tracé montre en plus du pic d'oxydation de V(IV)/V(V) ; qui apparait irréversible dans ce domaine ; un autre pic d'oxydation à 306 mV/ECS peut être attribué au système V(IV)/V(III). Dans l'objectif d'élucider la cinétique d'oxydoréduction de ce complexe dans ce solvant des voltammogrammes enregistrés à des vitesses de balayage différentes ont été tracés et présentés dans la figure III.16B. Dans ces courbes on observe que le courant des pics augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ainsi le pic d'oxydation caractéristique du système V(IV)/V(III) qui apparait à une vitesse 50 mV/ECS n'est pas apercevable a des grandes vitesses montre qu'il s'agit d'un système lent. Les paramètres électrochimiques sont portés dans le tableau III.6.

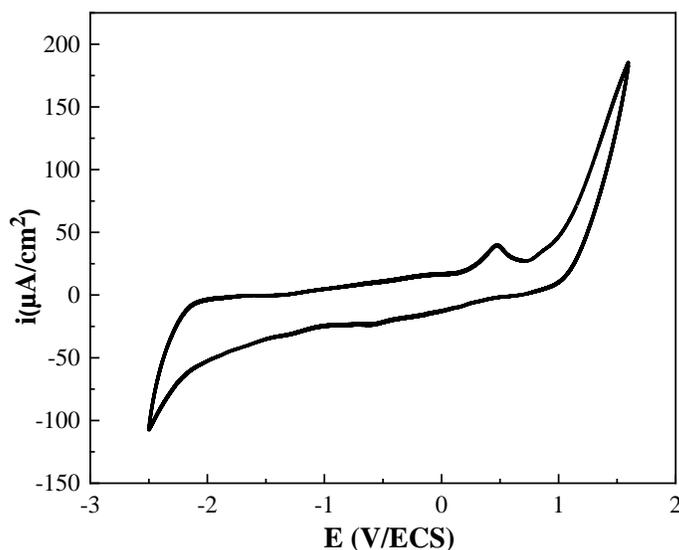
**Tableau III.6.** Paramètres électrochimiques du système V(IV)/V(V) du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> dans l'ACN.

v (mV/s)	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pc</sub> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> /I <sub>pc</sub>
50	792	531	261	661.5	2,64
200	770	305	465	537.5	1,5
300	770	305	465	537.5	1,43
400	770	305	465	537.5	1,46

Selon ces paramètres, on remarque que la différence de potentiel ΔE<sub>p</sub> est grande. Ceci montre que le système est quasi réversible. Cependant on observe qu'à des grandes vitesses, le potentiel des pics devient indépendant de la vitesse de balayage. Ce comportement est celui d'un système réversible. E<sub>1/2</sub> avoisine 537,5 mV pour des vitesses élevées. Alors que le rapport des courant anodique et cathodique est supérieur à 1.

### III.3.1.2. Comportement électrochimique dans le DMF

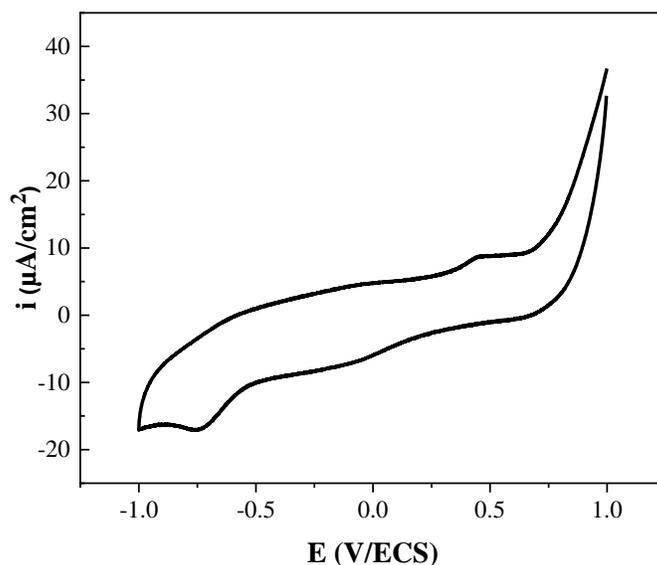
Le voltammogramme du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> dans le DMF a été tracé sur carbone vitreux entre -2,5 et 1,5 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s est illustré sur la figure III.17. Cette courbe présente un pic d'oxydation E<sub>p</sub> à 476 mV/ECS marquant avec un courant de pic de 24 μA caractéristique de l'oxydation de V(IV) au V(V). L'absence du pic de réduction montre que le système est irréversible.



**Figure III.17.** Voltammogramme du complexe  $VO(IV)L_2$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution DMF contenant  $0,1 M LiClO_4$  sur électrode de CV entre  $-2,5$  et  $1,5 V/ECS$ , à une vitesse de  $100 mV/s$ .

### III.3.1.3. Comportement électrochimique du complexe $VO(IV)L_2$ dans le DMSO

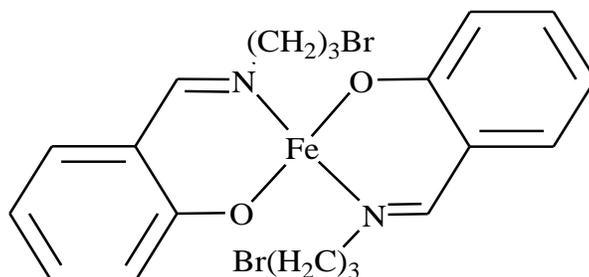
La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique du complexe  $VO(IV)L_2$  dans le DMSO nous a permis d'enregistrer le tracé correspondant sur une électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage de  $100 mV/s$  donné dans la figure ci-après. On observe dans ce voltammogramme la présence du pic d'oxydation du système  $V(IV)/V(V)$  positionné à  $472 mV/ECS$  avec un courant de pic  $3,08 \mu A$ . Ce pic est un peu élargi par rapport à celui qui apparaît dans le DMF, déplacé cathodiquement de  $4 mV$  et son courant est moins intense.



**Figure III.18.** Voltammogramme du complexe  $VO(IV)L_2$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution DMSO contenant  $0,1 M LiClO_4$  sur électrode de CV entre  $-1$  et  $1V/ECS$ , à une vitesse de  $100 mV/s$ .

### III.3.2. Etude électrochimique du complexe $Fe(II)L_2$

La structure moléculaire du complexe est représentée sur le schéma ci-dessous :

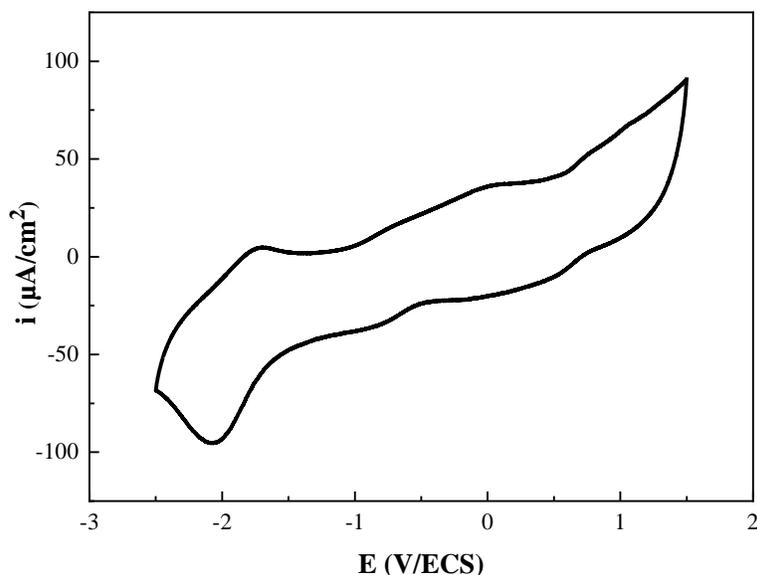


**Figure III.19.** Structure chimique du complexe de  $Fe(II)L_2$ .

#### III.3.2.1. Comportement électrochimique dans l'acétonitrile (ACN)

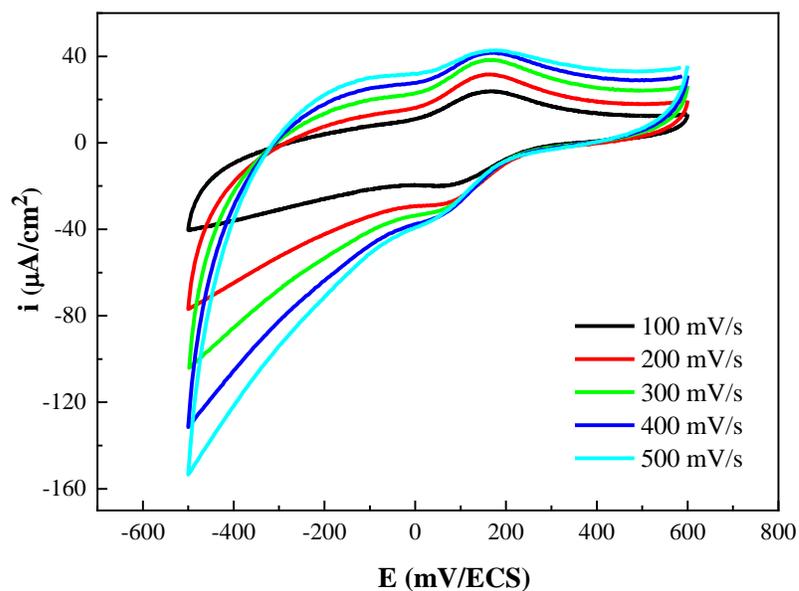
L'étude du comportement électrochimique du complexe  $Fe(II)L_2$  a été réalisée pour déterminer les paramètres électrochimiques de ce complexe en solution d'acétonitrile. Le tracé du

voltammogrammes cyclique effectué le long d'un domaine de balayage -2.5 V jusqu'à 1,5 V/ECS sur une solution de  $10^{-3}$  M en complexe et 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  comme sel support sur une électrode de carbone vitreux est présenté dans la figure suivante :



**Figure III.20.** Voltammogramme du complexe  $\text{Fe(II)L}_2$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution d'acétonitrile (ACN) contenant 0,1 M TBAP sur électrode de pt (Diam=10mm), entre -2.5 V et -1.5V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.

Ce voltammogramme du complexe de  $\text{Fe(II)L}_2$  enregistré dans l'acétonitrile à une vitesse de balayage de 100 mV/s montre en comparaison avec le ligand correspondant [4] la présence d'un pic d'oxydation à 0.087V/ECS et un pic de réduction à 0.12 V/ECS peut être assigné au couple d'oxydoréduction  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  [5] Le pic d'oxydation à -1.71 V/ECS et le pic de réduction à -2.07 V/ECS peuvent être caractéristiques à la réduction de l'azomethine sur platine. Pour repérer le couple d'oxydoréduction du complexe de fer, le domaine de balayage a été minimisés et des voltammogrammes ont été tracés avec des vitesses différentes allant de 100 mV à 500 mV/S pour mieux étudier son comportement électrochimique. Les voltammogrammes correspondant à cette étude sont présentés dans la figure III.21.



**Figure III.21.** Voltammogramme du complexe  $Fe(II)L_2$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution D'acétonitrile ACN contenant 0,1 M TBAP sur électrode de pt (Diam=10mm), entre -0.6 V et +0.6V/ECS, à une vitesse de 100 à 500 mV/s.

➤ **Variation du courant et du potentiel**

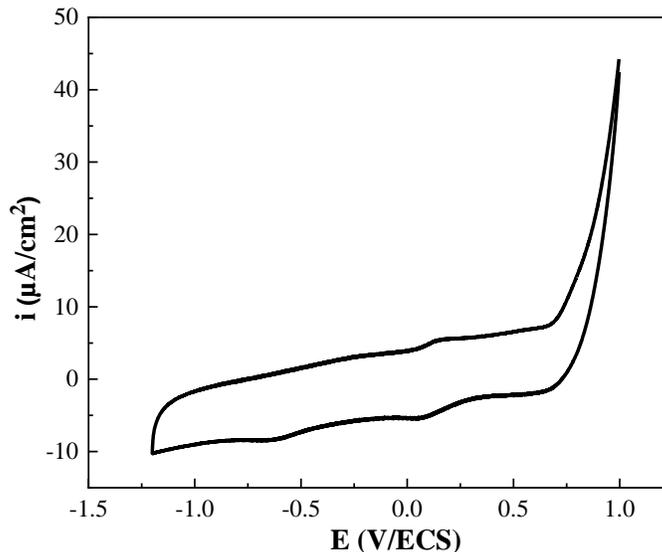
Les paramètres électrochimiques tirés des courbes de voltamètre cyclique montrent un déplacement des potentiels d'oxydation  $E_{pa}$  vers les valeurs positives et un déplacement de celui de réduction  $E_{pc}$  vers les valeurs négatives. La première valeur de  $E_{pa}$  enregistrée à une vitesse de 100 mV/s est de 148 mV et la dernière enregistrée à 500 mV/s est 160 mV. Le balayage à une vitesse de 100 mV/s montre une différence de potentiel de pics inférieur à 80 mV et un rapport de courant anodique et cathodique inférieur à 1, dans ce cas on peut le considérer réversible mais pas mono électronique pour raison que le processus électrochimique ne se limite pas à un transfert mono-électronique et l'électron accepté lors de la réduction de fer III en fer II peut être transféré à la base Schiff [6]. Notons aussi que les différences de potentiels ( $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ) augmentent aux furs et à mesure de l'augmentation de la vitesse de balayage indiquant un système quasi réversible.

Tableau III.7. Paramètres électrochimiques du complexe  $Fe(II)L_2$  dans l'ACN.

Vitesse de balayage (mV/s)	$v^{1/2}$ (mV/s) <sup>-1/2</sup>	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\Delta E$ (mV)	$E_{p1/2}$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>100</b>	10,00	148,00	8,01	71,00	14,03	77,00	109,50	0,57
<b>200</b>	14,14	150,00	9,05	52,00	19,14	98,00	101,00	0,47
<b>300</b>	17,32	153,00	9,68	48,00	22,07	105,00	100,50	0,43
<b>400</b>	20,00	156,00	10,07	44,00	24,76	112,00	100,00	0,40
<b>500</b>	22,36	160,00	10,07	50,00	21,90	110,00	105,00	0,45

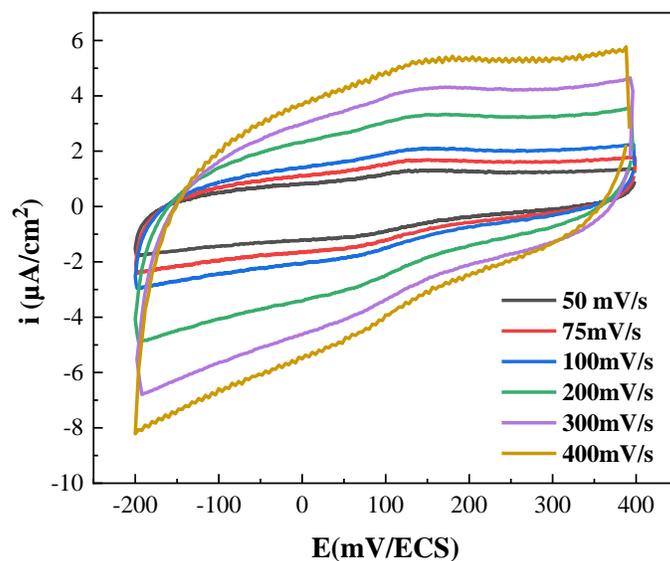
### III.3.2.2. Comportement électrochimique dans le DMSO

La réponse électrochimique du complexe de fer issu du ligand bidenté dans le DMSO enregistrée dans un domaine de balayage entre -1200 et 1000 mV avec une vitesse de 100 mV/s montre la présence d'un pic d'oxydation situé à 162 mV/ECS et un pic de réduction à 61 mV/ECS caractéristiques du couple d'oxydoréduction  $Fe(III)/Fe(II)$ . La différence de potentiel entre les deux pics  $\Delta E_p$  est de l'ordre de 162 mV montre la quasi réversibilité du système concerné. Un autre pic de réduction à -651 mV est assigné au couple  $Fe(II)/Fe(I)$ .



**Figure III.22.** Voltammogramme du complexe  $Fe(II)L_2$  ( $10^{-3}M$ ) enregistré dans une solution de DMSO contenant 0,1 M TBAP sur électrode de CV entre -1.5 V et 1V/ECS, à une vitesse de 100 mV/s.

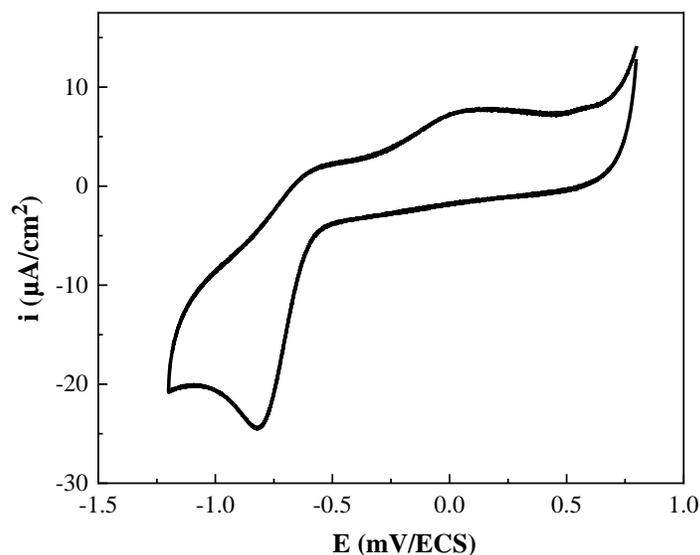
L'étude par voltammétrie cyclique du comportement électrochimique de ce complexe à des vitesses de balayage de 50 mV/s à 400 mV/s permettait les tracés présentés dans la figure III.23. L'exploitations des données tirées de ces voltammogramme montrent que plus la vitesse augmente plus le système  $Fe(III)/Fe(II)$  tend vers une cinétique quasi réversible et le pic de réduction devient moins distingué peut être en raison de la proche réduction du système  $Fe(II)/Fe(I)$ . Le courant de pic augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.



**Figure III.23.** Voltammogrammes du complexe de  $\text{Fe(II)L}_2$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistrés dans une solution DMSO contenant 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  sur électrode de CV entre -200 et +400 mV/ECS, à des vitesses de balayage allant de 50 à 400 mV/s.

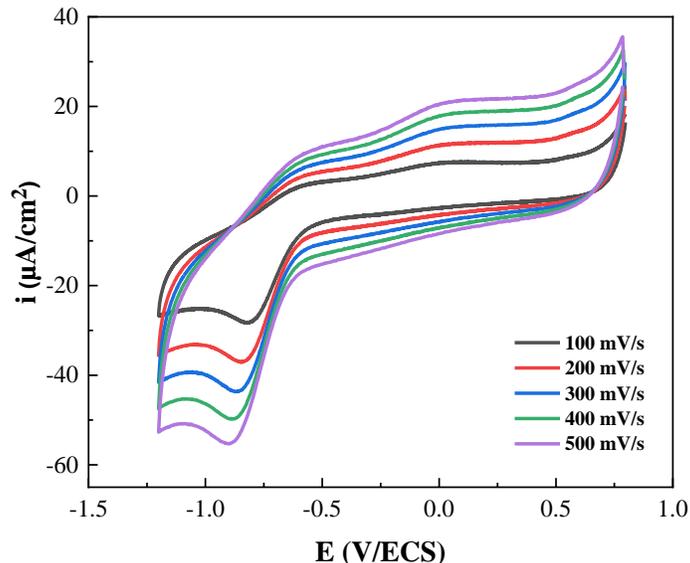
### III.3.2.3. Comportement électrochimique dans le DMF

Le voltammogramme du complexe  $\text{Fe(II)L}_2$  présenté en figure III.24 a été enregistré sur une électrode de carbone vitreux dans un domaine de balayage -1200 à 800 mV/ECS.



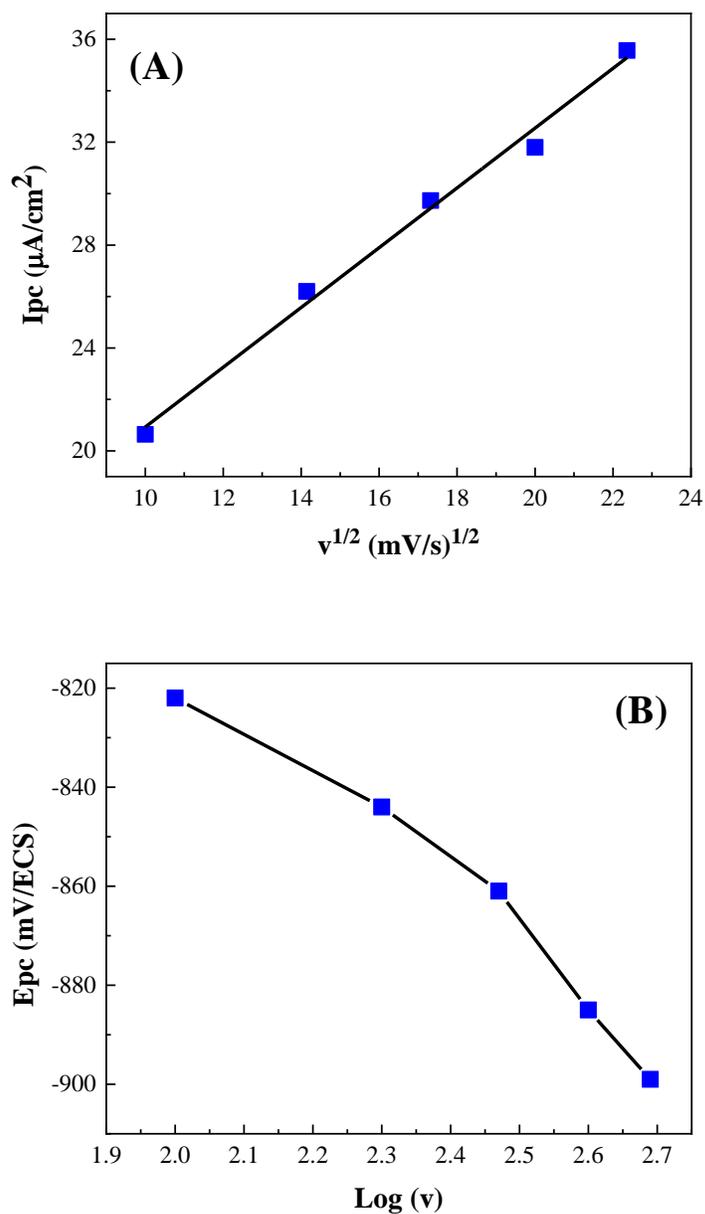
**Figure III.24.** Voltammogramme du complexe  $\text{Fe(II)L}_2$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistré dans une solution DMF contenant  $0,1\text{ M LiClO}_4$  sur électrode CV (Diam=3mm), entre  $-1200$  et  $+800\text{ mV}/\text{ECS}$ , avec une vitesse de balayage de  $75\text{ mV}/\text{s}$ .

Ce voltammogramme présente un pic d'oxydation à un potentiel de  $108\text{ mV}/\text{ECS}$  avec un courant de pic de  $4,02\ \mu\text{A}$  attribué à l'oxydation  $\text{Fe(II)}$  en  $\text{Fe(III)}$ , avec une difficulté d'enregistrer une réponse en réduction. Un pic de réduction attribué au système quasi réversible  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$  était enregistré à  $-822\text{ mV}/\text{ECS}$  avec un courant de  $19,44\ \mu\text{A}$ . Les tracés des courbes de voltammétrie cyclique du complexe avec des vitesses de balayage de  $100$  à  $500\text{ mV}/\text{s}$  dans ce même domaine sont donnés ci-après.



**Figure III.25.** Voltammogrammes du complexe  $\text{Fe(II)L}_2$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) enregistrés dans une solution DMF contenant 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  sur électrode de CV (Diam=3mm), entre -1200 et +800 mV/ECS, avec une vitesse de balayage allant de 100 à 500 mV/s.

Ces courbes montrent que les courants de pics augmentent avec l'augmentation de la vitesse de balayage et les potentiels se déplacent légèrement vers la zone anodique en oxydation et vers les potentiels cathodiques pour la réduction. Le tracé des courants de pics de réduction du système  $\text{Fe(II)/Fe(I)}$  est donné dans la figure III.26A. La variation des courants cathodique est linéaire avec l'augmentation de la vitesse d'un facteur de corrélation 0,99 indique que le système est régi par un contrôle diffusionnel et l'évolution du potentiel des pics cathodiques en fonction du logarithme de vitesse figure III.26B est une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses confirme une la quasi-réversibilité du système.



**Figure III.26.** (A) Evolution des courants anodiques  $I_{pc}$  du complexe de  $\text{Fe(II)}L_2$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage dans le DMF ; (B) Evolution du potentiel des pic de réduction en fonction du  $\log v$ .

### III.4. CONCLUSION

A travers ce chapitre, une étude du comportement électrochimique des complexes d'oxovanadium et de fer ( $\text{VO(IV)L}$ ,  $\text{VO(IV)L}_2$ ,  $\text{Fe(II)L}$  et  $\text{Fe(II)L}_2$ ) a été réalisée dans des solvants organiques comme le DMF, le DMSO, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et l'ACN sous un atmosphère d'azote dans la limite de la solubilité du complexe. Les courbes de voltammétrie cycliques enregistrés exhibent des allures différentes en changeant d'un solvant à un autre et montrent l'importance du choix du solvant sur la cinétique d'oxydo-réduction des systèmes mis en jeu. Le complexe  $\text{VO(IV)L}$  a montré une réversibilité avec un control diffusionnel du système  $\text{V(IV)/V(V)}$  dans le DMSO, une quasi-réversibilité et cinétique diffusionnel dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et le DMF avec des déplacements des potentiels des pics qui peuvent aller anodiquement jusqu'à 650 mV et -26,72 mV/ECS catholiquement dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à une vitesse de 100 mV/s. Le complexe  $\text{Fe(II)L}$  présente un comportement quasi-réversible dans les deux solvants DMSO et DMF avec une différence dans l'allures des courbes de voltammétrie cyclique et les positionnements des potentiels des pic d'oxydation et de réduction. Pour les complexes bidentés, le complexe  $\text{VO(IV)L}_2$  présente un système quasi-réversible à irréversible du couple d'oxydoréduction  $\text{V(V)/V(IV)}$  dans tous les solvants avec une allure définie dans le DMF. On enregistre toujours un déplacement et variations des potentiels et courants et un pic irréversible du système  $\text{V(IV)/V(III)}$  apparait dans l'acétonitrile a faible vitesse de balayage. Le dernier composé, le complexe de  $\text{Fe(II)L}_2$ , il présente des allures de voltammogrammes différentes en allant d'un solvant à l'autre en mettant en jeu la présence du couple  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  qui était en général quasi-réversible dans l'ACN, et le DMSO. En conclusion pour cette étude, les meilleurs les solvants pour déceler les systèmes d'un complexe métal de transition dans notre cas était bien le DMSO et DMF.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Ourari, Y. Ouennoughi, D. Aggoun, M. S. Mubarak, E. M. Pasciak, D. G. Peters, *Polyhedron* **2014**, *67*, 59–64.
- [2] A. H. Kianfar, S. Mohebbi, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2007**, *4*, 215–220.
- [3] M. Tsuchimoto, E. Yasuda, S. Ohba, *Chemistry Letters* **2000**, *29*, 562–563.
- [4] A. Ourari, C. Zoubeidi, W. Derafa, S. Bouacida, H. Merazig, E. Morallon, *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43*, 3163–3182.
- [5] N. Sánchez López, E. Nuñez Bahena, A. D. Ryabov, P. Sutra, A. Igau, R. Le Lagadec, *Inorganics* **2024**, *12*, 115.
- [6] B. Carré, J.-P. Costes, J.-B. Tommasino, D. De Montauzon, F. Soulet, P.-L. Fabre, *Polyhedron* **1993**, *12*, 641–649.

# ***CHAPITRE 4 :***

## ***« Complexes de coordination de Fer et d'Oxovanadium : Applications »***

## **IV.1. INTRODUCTION**

Comme il a été cité au premier chapitre, l'intérêt suscité par ces ligands et par leurs complexes métalliques se justifie par ailleurs, par le nombre et la diversité de leurs domaines d'application très variés en biologie, en chimie et en plusieurs filières scientifiques notamment la catalyse que ce soit homogène ou hétérogène, électrocatalyse des réactions d'oxydation ou de réduction, en biologie et aussi en pharmacie. C'est ainsi le cas de cette étude puisque son objectif est essentiellement focalisé sur l'électrocatalyse hétérogène et l'activité antioxydante des composés synthétisés.

La grande importance des électrodes modifiées est due essentiellement à la possibilité de réaliser la catalyse hétérogène en permettant l'emploi de faibles concentrations en catalyseur et en facilitant la séparation des produits de la réaction du catalyseur lui-même. Quant aux activités biologiques et plus particulièrement l'activité antioxydante des composés de type base de Schiff, elle est considérée comme l'aptitude à piéger les radicaux libres, par transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un électron et la stabilisation des espèces formées. L'intérêt porté aux antioxydants a augmenté énormément et c'est dû essentiellement à leurs propriétés thérapeutiques.

Le présent chapitre est consacré à l'application des complexes base de Schiff synthétisés d'où on s'intéresse à :

- L'élaboration d'électrode modifiée par les composés synthétisés dont l'exploitation est la catalyse électrochimique en phase hétérogène.
- L'étude de l'activité antioxydante par la méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) des composés synthétisés.

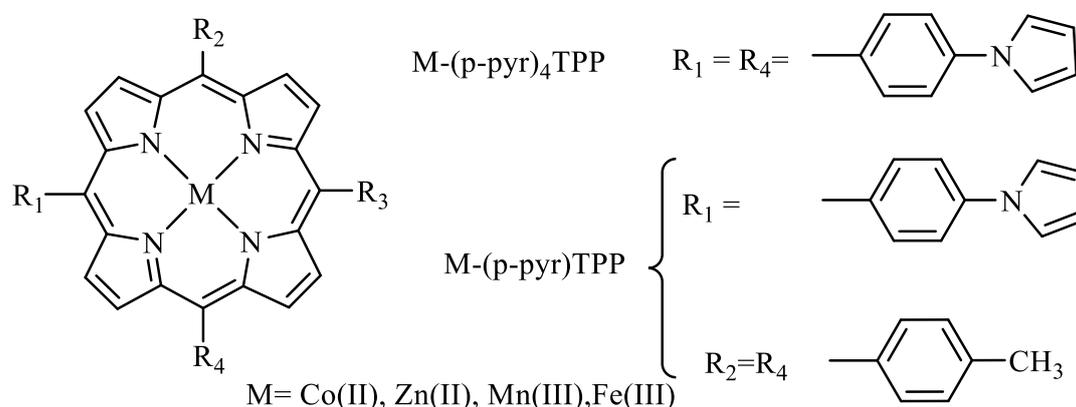
## **IV.2. APPLICATION EN CATALYSE ELECTROCHIMIQUE**

### **IV.2.1. Approche sur les électrodes modifiées**

La modification de la surface d'une électrode dans le but de l'utiliser en électrocatalyse peut être effectuée par électropolymérisation. Cette technique avantageuse constitue un moyen sélectif et efficace, son principe repose sur la mise en solution de la molécule précurseur en lui appliquant un potentiel adéquat pour la formation d'un film polymérique adsorbé et stable avec des propriétés différentes de celles du monomère. L'électropolymérisation a connu son essor dans l'électrochimie moderne après la découverte des polymères conducteurs, elle concerne

des molécules ou des monomères électroactifs produits par oxydation ou réduction. Elle constitue une simple, attractive et élégante stratégie pour l'immobilisation des complexes sur la surface d'électrode [1]. Lors des tracés de voltammétrie cycliques des polymères électro polymérisables, on observe l'apparition de nouveaux pics qui sont dus à la délocalisation électronique des cycles semi aromatique comme dans le cas du pyrrol ou l'aniline.

La littérature en domaine d'électrochimie est très riche en travaux qui portent sur l'élaboration d'électrode modifiées par film polymérique comme le pyrrol et l'aniline [2]. Fethi Bedioui [3-5] est l'un des pionniers du domaine de recherche en matière d'électrodes modifiées, il a élaboré un film polymérique contenant du métalloporphyrine exploité en détection des nitrites. Les films polymériques contenant des catalyseurs à base de composés base de Schiff ont suscité un grand intérêt pour catalyser ou électrocatalyser les réactions d'oxydation ou de réduction. La figure IV.1 suivante montre quelques structures de dérivées métalloporphyrines.

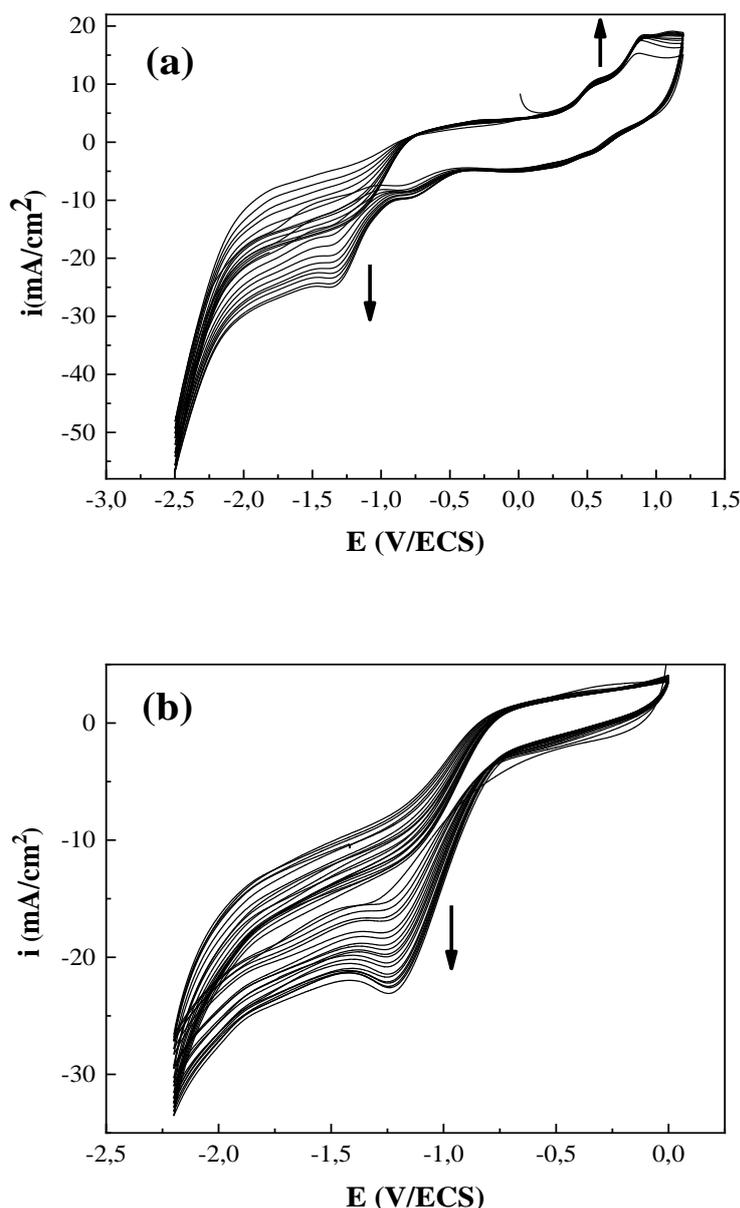


**Figure IV.1.** *Quelques structures des dérivés métalloporphyrines (M = Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(III), Fe(III) [4].*

#### IV.2.2. Elaboration d'électrode modifiée par le complexe d'oxovanadium (VO(IV)L)

Dans un premier temps, l'étude électrochimique du complexe a été réalisée en solution électrolytique de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) contenant le tétrabutylammoniumperchlorate (TBAP) comme sel support. Les films étaient électrochimiquement déposés sur carbone vitreux par oxydation anodique. Ces films ont été obtenus par le cyclage successif à des potentiels appropriés. L'électrode de travail (CV) a été préalablement décapée, rincée avec de l'acétone, séchée, puis immergée dans la solution de dichlorométhane contenant 10<sup>-3</sup> M du complexe VO(IV)L, et 0.1 M de TBAP. L'électrode de travail a été modifiée par électropolymérisation du complexe d'oxovanadium VO(IV)L via voltammétrie cyclique par balayage répétitif de 30

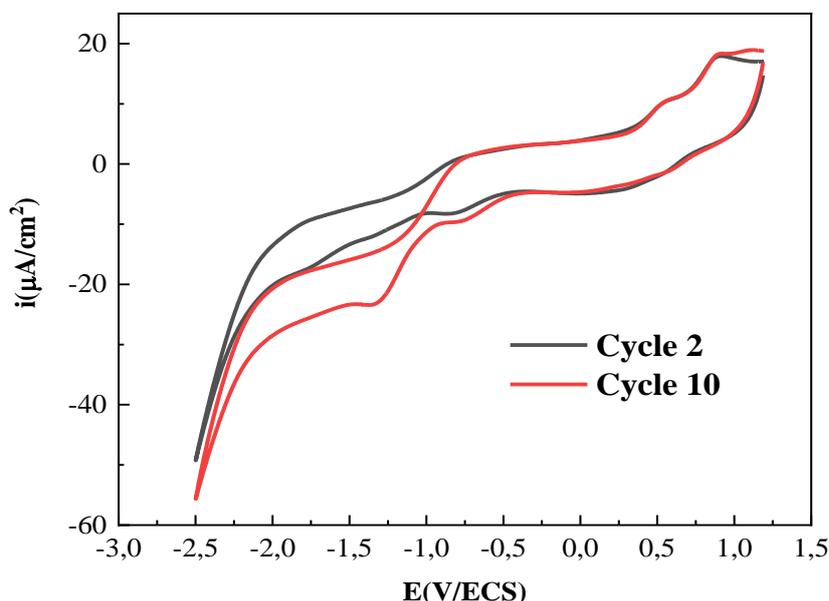
cycles le long d'un domaine de potentiel allant de +1.2 à -2.5 V/ECS et entre 0.0 à -2.2 V/ECS avec une vitesse de l'ordre de 50 mV/s (Figure IV.2).



**Figure IV.2.** Voltammogrammes cycliques montrent l'électropolymérisation du complexe  $VO(IV)L$   $10^{-3}M$  dans le  $CH_2Cl_2$  + 0.1 M de TBAP sur une électrode de carbone vitreux à une vitesse de balayage 50 mV/s dans le domaine de potentiel de : (a) de +1.2 à -2.5 V/ECS, (b) de 0.0 à -2.2 V/ECS.

On remarque que l'intensité du signal augmente au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente et cette évolution est caractéristique de la formation d'un film électroactif à la surface de l'électrode de travail. Le voltammogramme donné ci-après (Figure IV.3) montre le

déplacement de l'allure de la courbe dans le coté anodique vers le haut et vers le bas pour le coté cathodique lors du passage du cycle 2 au cycle 10 ainsi que le voltammogramme de 10 cycles estime la formation d'un film polymérique sur la surface de l'électrode carbone vitreux par l'augmentation du pic cathodique apparent à un potentiel de -1.4 V/ECS de la valeur 16  $\mu\text{A}$  a une valeur de 17.5  $\mu\text{A}$ .

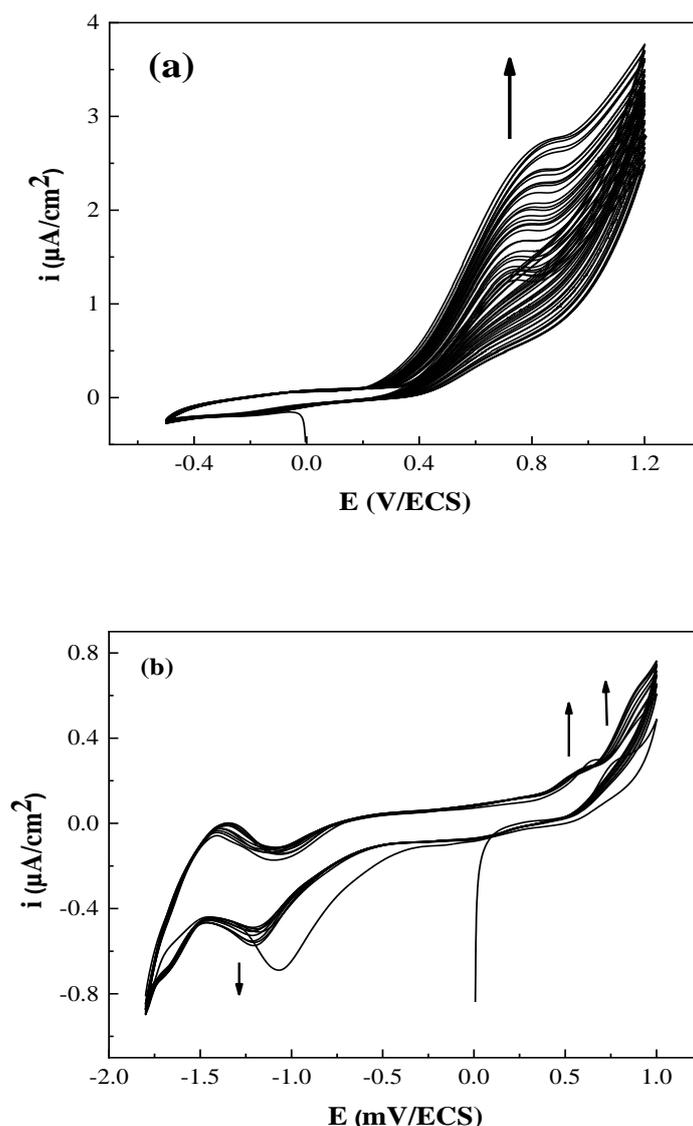


**Figure IV.3.** Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée : Superposition du 2<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycle de balayage du complexe VO(IV)L à une vitesse de 50 mV/s.

#### IV.2.3. Elaboration d'électrode modifiée par le complexe d'oxovanadium (VO(IV)L<sub>2</sub>)

Dans le cas du complexe d'oxovanadium VO(IV)L<sub>2</sub>, l'étude électrochimique du complexe a été réalisée dans une solution d'acétonitrile (ACN) contenant le perchlorate de lithium (LiClO<sub>4</sub>) 0.1 M comme électrolyte support. Les films sont aussi déposés par voies électrochimique lors d'oxydation anodique sur une électrode de platine (Pt). Ces films électroactifs sont déposés sur la surface d'électrode par balayage répétitif de potentiel dans un domaine choisi. L'électrode de platine de 10 mm de surface a été aussi préalablement préparée et rincée puis séchée et mise dans une solution d'acétonitrile (ACN) contenant le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> à une concentration de 10<sup>-3</sup>M et 0.1M de LiClO<sub>4</sub> comme sel support. Les voltammogrammes obtenus pour 30

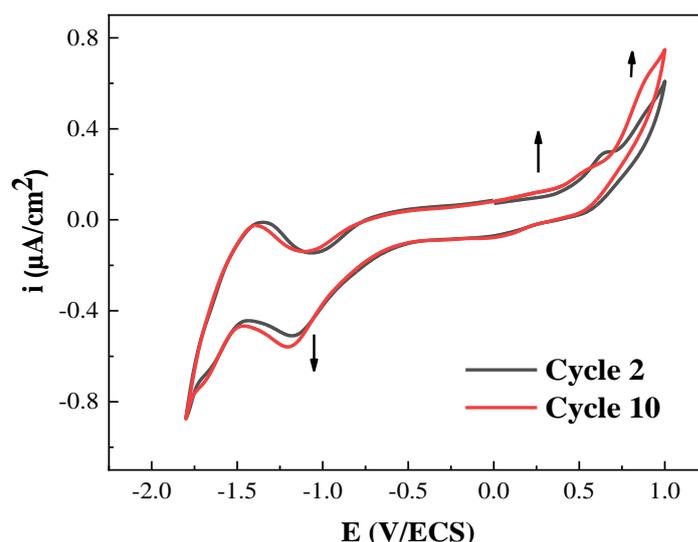
cycles et 10 cycles de balayage de potentiel de -0.5 à 1.2 V/ECS et de -1.8 à 1. V/ECS sont présentés dans la figure IV.4.



**Figure IV.4.** Voltammogrammes cycliques montrent l'électropolymérisation du complexe  $VO(IV)L_2$   $10^{-3}M$  dans l'acétonitrile (ACN) + 0.1 m de  $LICLO_4$  sur une électrode de platine à une vitesse de balayage 50 mV/S dans un domaine de potentiel de : (a)-0.5 à 1.2 V/ECS, (b) - 1.8 à 1 V/ECS.

On observe aussi dans ces tracés, une augmentation du signal en fonction du nombre de cycle et dans ces voltammogrammes, des déplacements des pics vers le haut et vers le bas ont été enregistrés. En passant du voltammogramme de deuxième cycle au voltammogramme de dixième cycle (Figure IV.5). Une valeur de courant de 0.09 a été enregistrée à un potentiel de 0.36 V/ECS en deuxième cycle et on enregistre un courant de 0.12  $\mu A$  en dixième cycle.

D'autres valeurs de courant de  $-0.48 \mu$  et  $0.56 \mu\text{A}$  ont été enregistrées en deuxième et en dixième cycles respectivement. Notons toutefois que la polymérisation n'influe pas seulement sur la hauteur du signal mais aussi elle engendre de léger déplacement des potentiels de réduction vers les valeurs plus cathodiques comme c'était le cas du pic enregistré à  $-0.17\text{V/ECS}$  en deuxième cycle et sa valeur de  $-1.2 \text{ V/ECS}$  en dixième cycle. Ces modifications d'allure des voltammogrammes aux cours du cyclage estiment la formation d'un film électroactif en surface de l'électrode de platine.



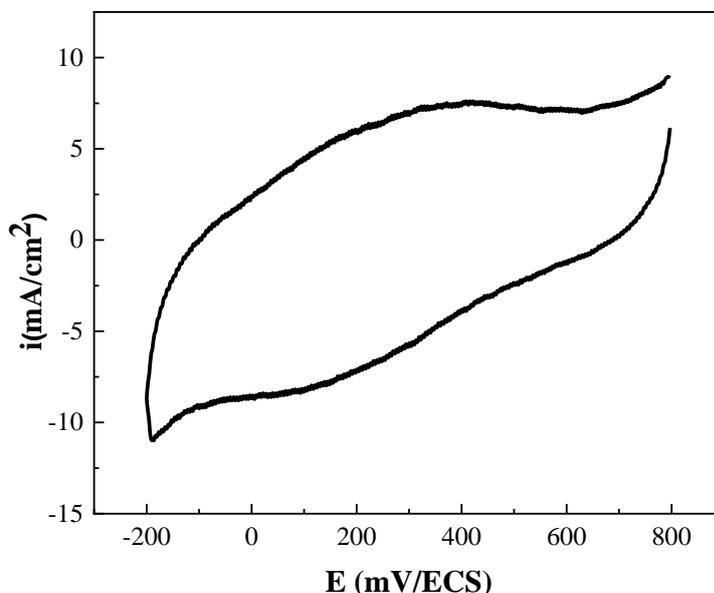
*Figure IV.5. Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée : Superposition du 2<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> cycle de balayage du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> à une vitesse de 50 mV/s.*

### **IV.3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ELECTRODES MODIFIEES PAR VO(IV)L ET VO(IV)L<sub>2</sub>**

#### **IV.3.1. Comportement électrochimique d'électrode CV modifiée (CVM) par VO(IV)L**

Le comportement électrochimique de l'électrode de carbone vitreux modifiée par le complexe VO(IV)L a été étudiée dans un milieu différent du milieu où l'électropolymerisation a été réalisée ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) afin de mettre en évidence la présence de l'espèce électro active sur la surface de l'électrode par l'investigation du couple d'oxydoréduction du complexe d'oxovanadium VO(IV)L. Après rinçage et séchage de l'électrode, l'étude électrochimique a été effectuée dans une solution de KCl 0.1 M avec un pH égale à 3,2. Il est à préciser que le milieu et les conditions du pH ont été optimisés afin de bien positionner le couple d'oxydoréduction du complexe. La

réponse électrochimique de cette électrode obtenue lors d'un balayage de potentiel entre -200 et 800 mV avec une vitesse de 100 mV/s est présenté dans la figure IV.6 suivante :

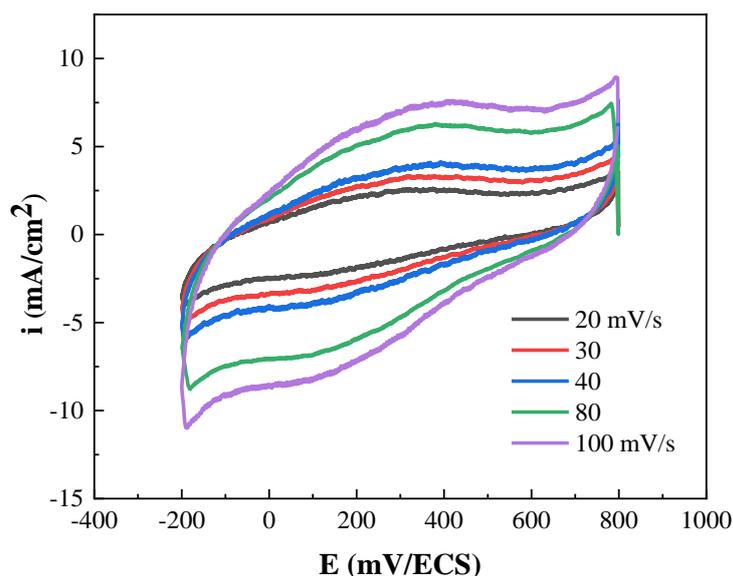


*Figure IV.6. Voltammogramme cyclique de l'électrode modifié par le complexe d'oxovanadium VO(IV)L dans une solution de KCl 0.1 M et pH= 3,2 après le transfert des électrodes dans une solution exempte du monomère.*

L'observation de la courbe de voltammétrie cyclique montre la présence d'un pic cathodique à  $E_{Pc} = 30$  mV avec un courant de pic  $I_{Pc} = 8,46 \mu\text{A}$  en balayage aller et un pic d'oxydation a un potentiel anodique de  $E_{Pa} = 416$  mV avec un courant  $I_{Pa} = 7.61 \mu\text{A}$  lors du balayage retour. Ces deux pics sont caractéristiques du couple d'oxydoréduction V(V)/V(IV) du complexe d'oxovanadium confirmant sa présence en surface de l'électrode.

#### **IV.3.1.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels d'oxydoréductions du complexe**

Pour bien élucider la cinétique d'oxydoréduction du centre métallique du complexe d'oxovanadium VO(IV)L, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayages et présentés dans la figure IV.7, notons toutefois la présence d'un pic d'oxydation et d'un pic de réduction avec des valeurs de potentiel et de courant portés dans le tableau IV.1.



**Figure IV.7.** Voltammogrammes cycliques de l'électrode modifiée par film obtenu par électropolymérisation du complexe de vanadium VO(IV)L avec des vitesses de balayage ; 20, 30, 40, 80 et 100 mV/s dans une solution de KCl 0.1 M et pH =3.2.

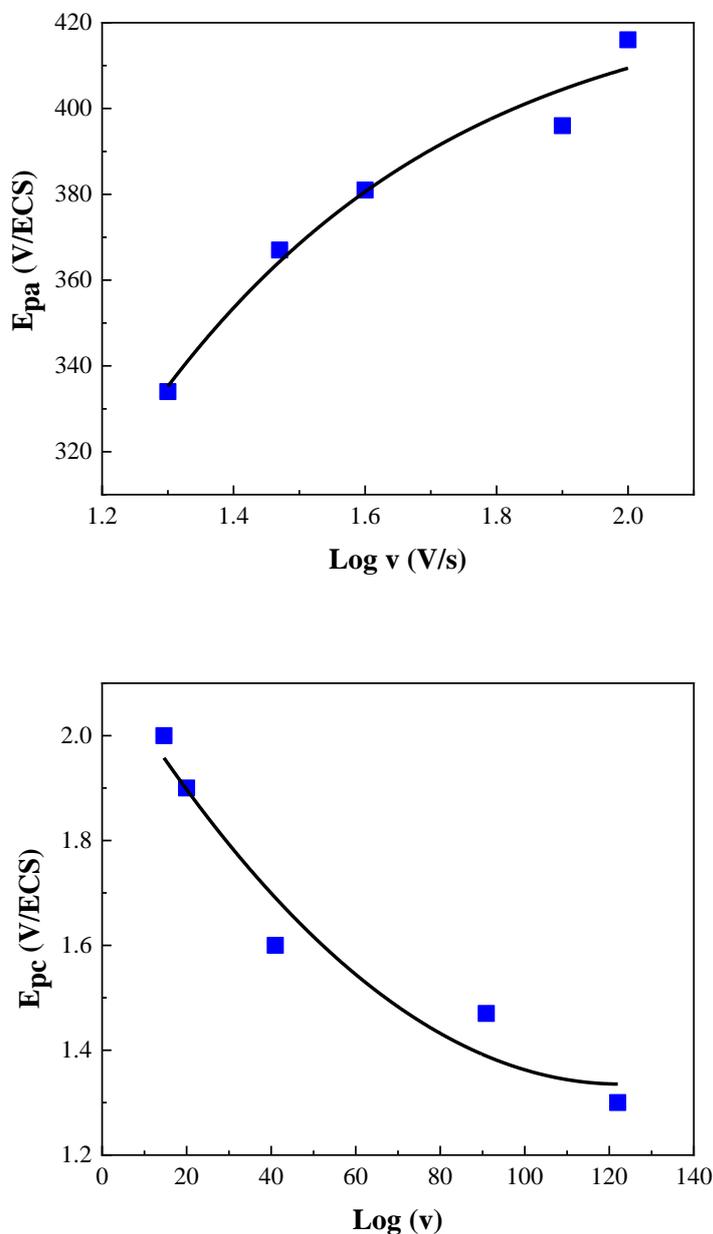
Les paramètres électrochimiques de l'électrode modifiée enregistrés en milieux aqueux avec un pH égale à 3,2 sont regroupés dans le tableau IV.1 ci-dessous.

**Tableau IV.1.** Paramètres électrochimiques de l'électrode modifiée (CVM) en milieu 0.1 KCl, pH =3.2.

Vitesse de balayage (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{pa}-E_{pc}$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$	Log v
20	334	2.5	122	2.24	237	215.5	1.11	1.30
30	367	3.38	9.90	3.17	289	222.5	1.06	1.47
40	381	4.10	41	4.12	325	218.5	0.99	1.60
80	391	6.19	20	6.94	343	219.5	0.89	1.90
100	416	7.61	14.63	8.46	386	223	0.89	2

Selon ces résultats, on constate que le potentiel du pic d'oxydation  $E_{pa}$  se déplace vers les valeurs positives et la différence de potentiel des pics  $|\Delta E| = |E_{pa} - E_{pc}|$  augmente avec

l'augmentation de la vitesse de balayage avec des valeurs supérieures à 200 mV indiquant que le système est quasi réversible. Le potentiel de demi pic présente des valeurs presque égales dans les différentes vitesses. Le tracé des potentiels des pics anodiques en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage est donné dans la figure IV.8 ci-après.



**Figure IV.8.** Tracé du potentiel des pics anodiques ( $E_{pa}$ ) et des pics cathodiques ( $E_{pc}$ ) en fonction de  $\log v$  de l'électrode de carbone vitreux modifiée (CVM).

IV.3.1.2. Effet de la vitesse de balayage sur le courant

Les tracés présentés dans la figure IV.7 montrent que l'évolution des courants des pics anodiques et cathodiques est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de balayage et le rapport des courants anodiques aux courants cathodiques est inférieur à 1 confirmant la quasi réversibilité du système présent.

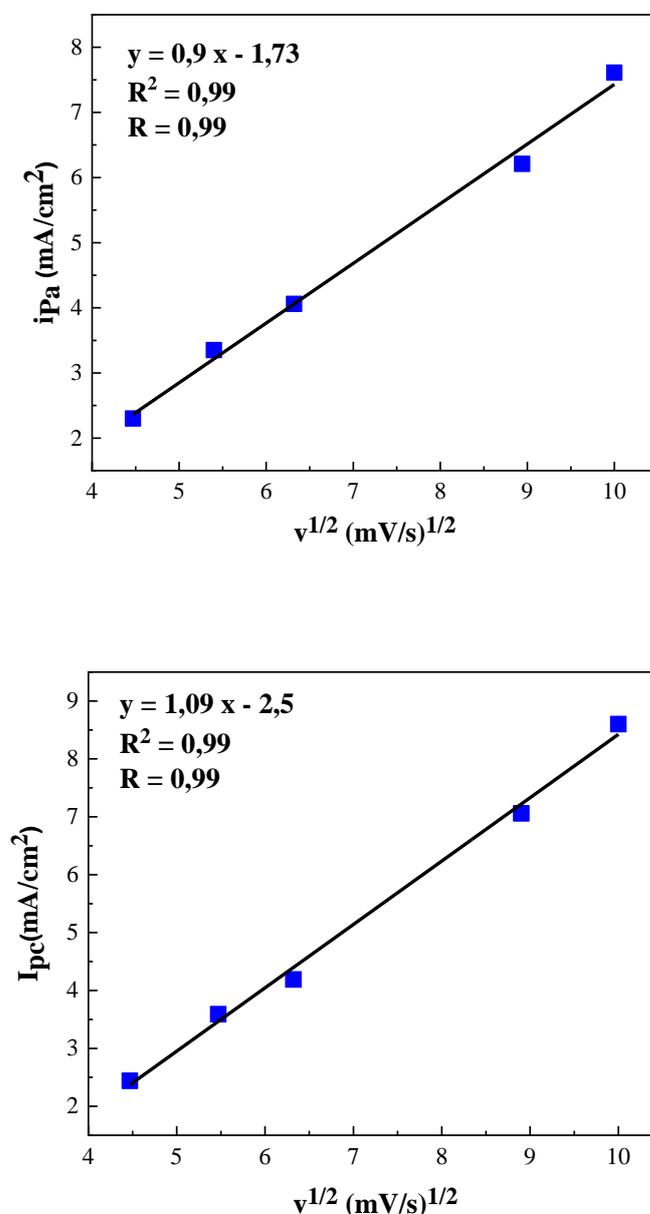
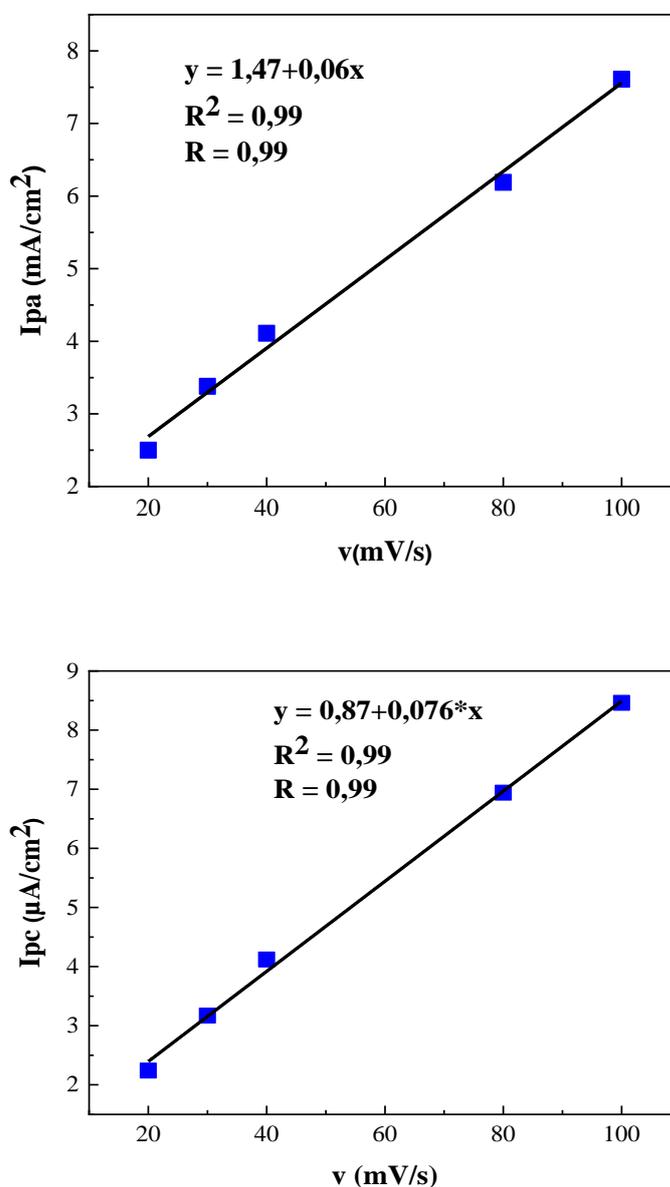


Figure IV.9. Tracés des courants de pic d'oxydation ( $i_{pa}$ ) et de réduction ( $i_{pc}$ ) de l'électrode modifiée (CVM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Ainsi le tracé des courbes  $I_{pa}$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est une droite et le tracé du potentiel des pics anodiques et cathodiques en fonction du logarithme de la vitesse  $E_{pa} = f(\text{Log}(v))$  et  $E_{pc} = f(\text{log}(v))$  sont des courbes, on a affaire à un processus semi-rapide. Les tracés des courants de pics anodiques et des pics cathodiques en fonction de la vitesse de balayage sont illustrés dans la figure IV.10 suivante :



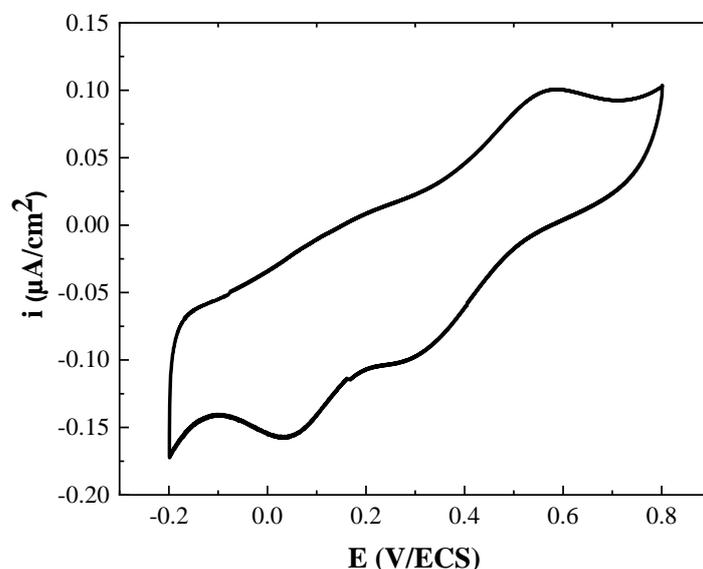
**Figure IV.10.** *Tracés des courants des pics d'oxydation ( $I_{pa}$ ) et des pics de réduction ( $I_{pc}$ ) de l'électrode modifiée (CVM) en fonction de la vitesse de balayage.*

L'observation de ces tracés montre aussi que l'évolution des courants des pics anodiques et des courants cathodiques est aussi une fonction linéaire de la vitesse de balayage. Ceci caractérise

et présente un comportement typique de film ou une couche mince sur l'électrode [5] et indique un control confiné à la surface [6].

**IV.3.2. Comportement électrochimique d'électrode Pt modifiée (PtM) par VO(IV)L<sub>2</sub>**

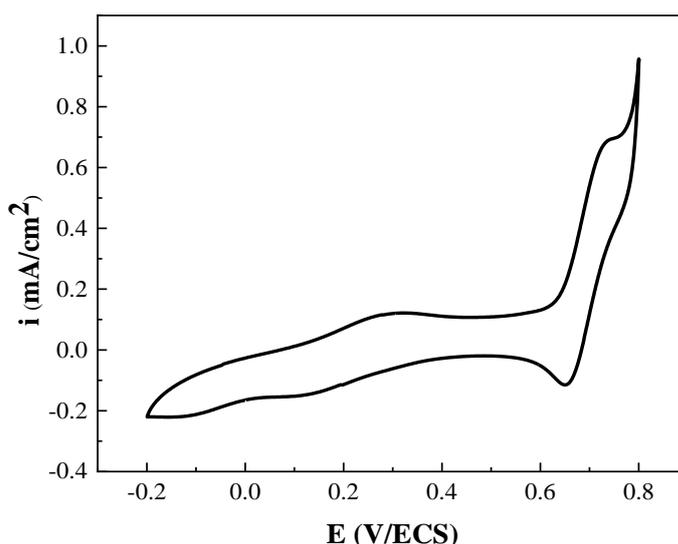
Pour ce qui concerne Le comportement électrochimique de l'électrode de platine modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L<sub>2</sub>, il a été aussi étudié par voltammétrie cyclique. Après le balayage de 30 cycles réalisé pour la modification de la surface d'électrode par oxydation anodique via un balayage successif dans un milieu d'acétonitrile (ACN) contenant le sel support LiClO<sub>4</sub> (0.1 M), cette dernière a été retirée de la solution d'électropolymérisation rincée et séchée. Pour mettre en évidence la présence du complexe sur la surface d'électrode, un voltammogramme était enregistré dans une solution d'acétonitrile exempte de complexe et contenant seulement le sel support perchlorate de lithium (LiClO<sub>4</sub>) 0,1 M. La courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée est présenté sur la figure IV.11.



*Figure IV.11. Voltammogramme cyclique de l'électrode de pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> en présence de LiClO<sub>4</sub> 0,1M. après le transfert dans une solution d'acétonitrile exempte du monomère.*

Ce voltammogramme montre la présence d'un pic d'oxydation à 580 mV/ECS et un pic de réduction situé à 261 mV/ECS. Un autre pic de réduction est présent à 0.036 V et un épaulement anodique est enregistré à 0.17 V/ECS peuvent être attribuée au système

V(IV)/V(III) [7]. La différence de potentiel entre les deux pics du système V(IV)/V(V)  $\Delta E_p = 319$  mV et  $I_{pa}/I_{pc}$  est égale à 0.98, proche de l'unité ce qui indique la stabilité du système sur la surface dans ces conditions expérimentales [8] et le potentiel de demi pic  $E_{P1/2} = 420$  mV. Le comportement électrochimique de l'électrode de platine modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> a été aussi étudié en milieu aqueux dans une solution à pH acide et contenant le KCl 0.1 M comme électrolyte support. Le voltammogramme suivant figure IV.12 montre la réponse électrochimique de l'électrode dans une solution de KCl 0.1 M et pH=3,2 sur une plage de potentiel -0.2 V/ECS jusqu'à 0.8 V/ECS à 50 mV/s.

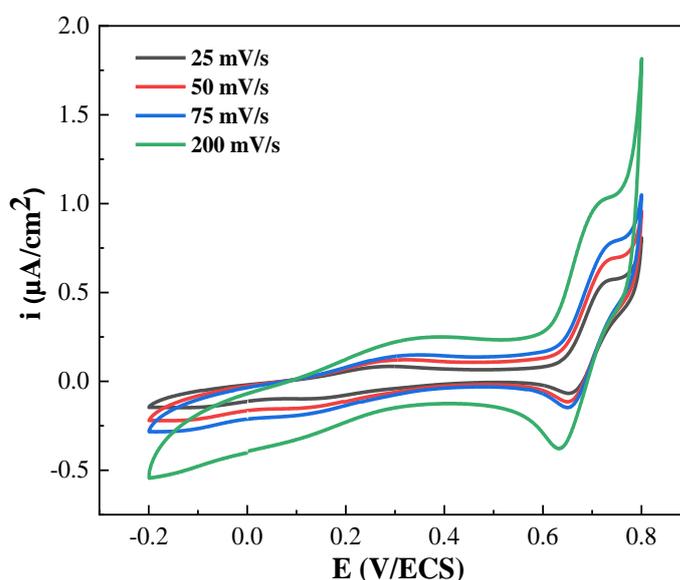


**Figure IV.12.** Voltammogramme cyclique de l'électrode de pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> dans une solution de KCl 0,1M à pH=3,2 à une vitesse de balayage de 50 mV/s. dans une solution exempte du monomère.

La courbe montre la présence d'un pic d'oxydation anodique à 719 mV/ECS et un autre de réduction à 662 mV/ECS caractéristique du système d'oxydoréduction V(IV)/V(V) du complexe VO(IV)L<sub>2</sub>. Il est à remarquer aussi qu'il y a un déplacement des potentiels des pics par rapport au voltammogramme tracé dans l'acétonitrile, ceci peut être attribué à l'effet des solvants [9]. Dans ce voltammogramme, on remarque aussi la présence d'un pic d'oxydation à 0,309 V/ECS et un pic de réduction à 0,100 V/ECS de faibles intensités peuvent être attribués au couple V(IV)/V(III).

**IV.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels d'oxydoréductions**

Pour montrer la cinétique du système d'oxydoréduction du complexe VO(IV)L<sub>2</sub> dans le milieu aqueux avec KCl (0.1M) comme sel support à un pH = 3.2, des voltammogrammes avec plusieurs vitesses ont été enregistrés sur une plage de potentiel allant de -0.2 à 0.8 V/ECS. Les voltammogrammes de l'électrode modifiée (PtM) tracés à des vitesses de 25, 50, 75 et 200 mV/ECS sont présentés sur la figure suivante (Figure IV.13).



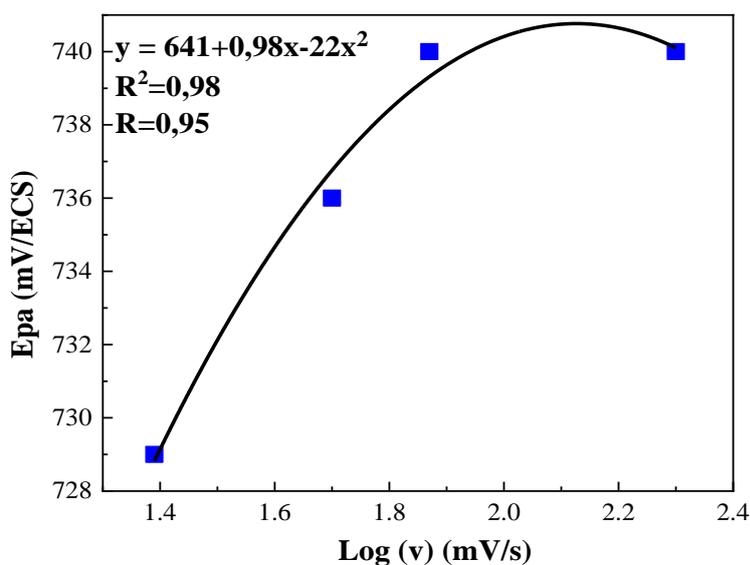
*Figure IV.13. Voltammogramme cyclique de l'électrode de Pt modifiée (PtM) par le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> dans une solution de KCl 0,1M à pH=3,2 à des vitesses de balayage 25,50,75 et 200 mV/s.*

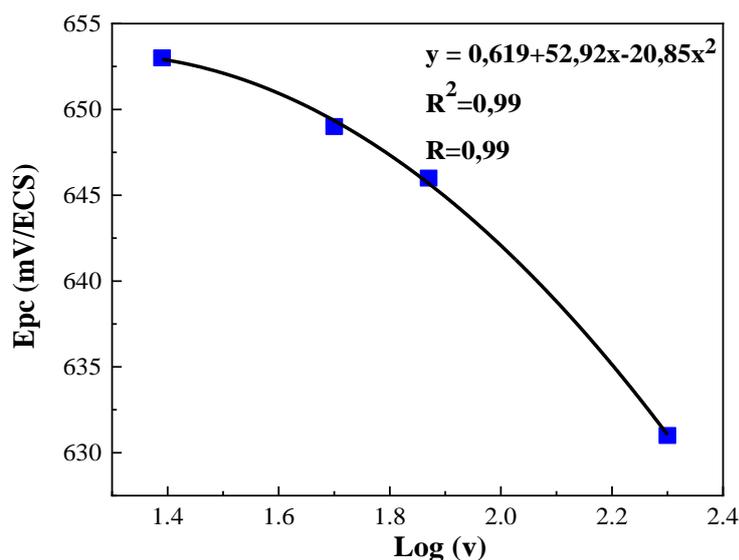
Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes voltampérométriques tracés sont donnés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Paramètres électrochimiques de l'électrode PtM a différentes vitesses de balayages

Vitesse (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$I_{pa}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{pc}$ (mV)	$I_{pc}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{p1/2}$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$
<b>25</b>	729	0.474	653	0.227	76	691	2.08
<b>50</b>	736	0.518	649	0.277	87	692.5	1.87
<b>75</b>	740	0.58	646	0.315	94	693	1.84
<b>200</b>	743	0.810	631	0.443	112	687	1.82

Ces résultats montrent toujours un déplacement des potentiels des pics d'oxydation vers les valeurs positives et un déplacement du potentiel de pic de réduction vers des valeurs plus négatives dans le cas des vitesses de balayage 25,50,75 et 200 mV/s. Ainsi le tracé du potentiel des pics d'oxydation et des pics de réduction en fonction du logarithme de la vitesse caractérisent le système quasi réversible. Le potentiel de demi pic présente des valeurs très proches sauf pour la vitesse 200 mV/s. Le tracé des potentiels des pics anodiques et des pics cathodiques en fonction du logarithme décimale de la vitesse de balayage est donné dans la figure IV.14 ci-après.

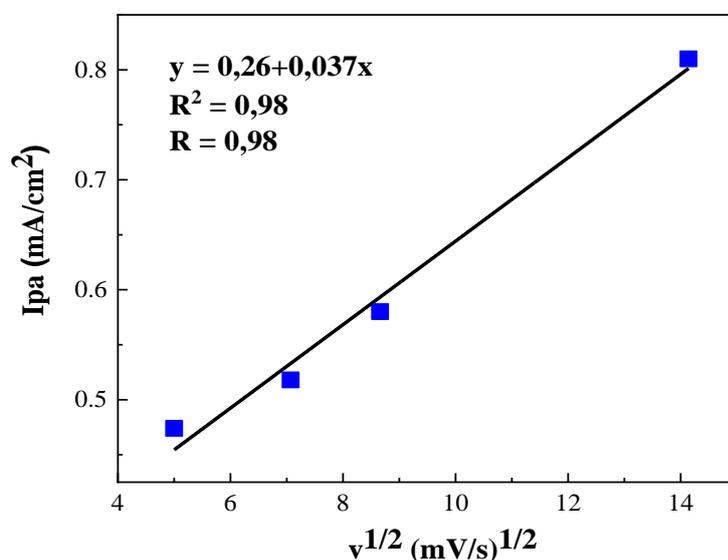


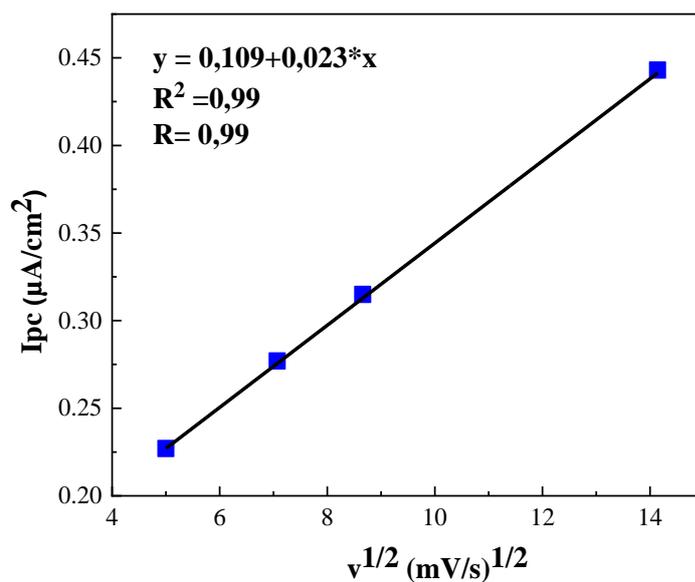


*Figure IV.14. Tracé du potentiel des pics anodique ( $E_{pa}$ ) et des pics cathodiques ( $E_{pc}$ ) en fonction de  $\log(v)$  de l'électrode de platine modifiée (PtM) par VO(IV)L<sub>2</sub>.*

#### IV.3.2.2. Effet de la vitesse de balayage sur le courant

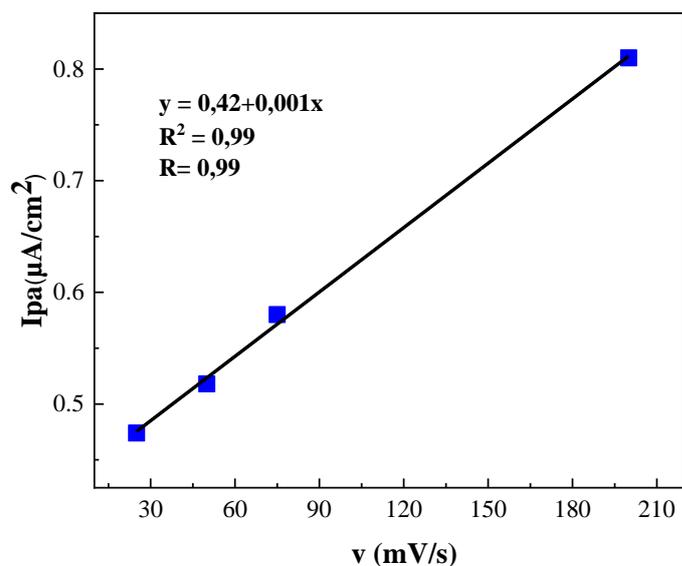
En ce qui concerne l'effet de la vitesse de balayage sur le paramètre courant, les tracés présentés dans la figure IV.15 montrent l'évolution des courants des pics anodiques et des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Ces tracés sont linéaires et le rapport des courants anodiques aux courants cathodiques est différent de 1, en plus des courbes de  $E_p$  anodique ou cathodique en fonction de logarithme de la vitesse de balayage. Ceci laisse à conclure que le système est supposé quasi réversible ou semi rapide.

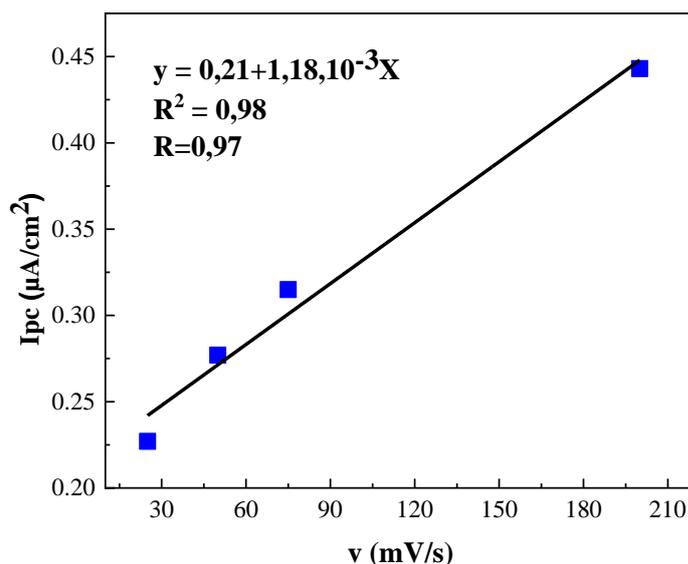




**Figure IV.15.** Tracés des courants de pic d'oxydation ( $I_{pa}$ ) et de réduction ( $I_{pc}$ ) de l'électrode modifiée (PtM) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Les tracés des courants de pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage sont présentés dans la figure IV.16.





*Figure IV.16. Tracés des courants de pic d'oxydation ( $I_{pa}$ ) et de réduction ( $I_{pc}$ ) de l'électrode modifiée (PtM) en fonction de la vitesse de balayage.*

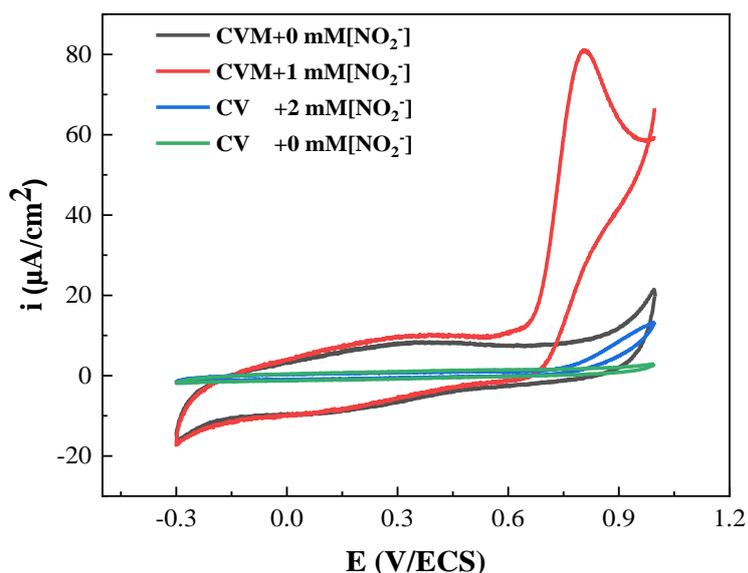
L'observation de la variation des courant anodiques en fonction de la vitesse de balayage montrent aussi une évolution linéaire comme c'était le cas pour l'électrode de carbone vitreux et ceci est caractéristique au comportement d'un film [5] et un control confiné à la surface [6].

#### IV.4. OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DES NITRITES

Dans la littérature, plusieurs travaux de recherche ont c'est révélé que les ions nitrites  $\text{NO}_2^-$  présentent une grande nocivité et toxicité vis-à-vis des êtres vivants [10]. La détection [11] et l'élimination de ces ions par oxydation en ions nitrates par des complexes des métaux de transition en phase hétérogène [12] constitue un champs d'investigation très vaste et très discuté d'où notre étude sera une contribution.

##### IV.4.1. Oxydation électrocatalytique des nitrites sur électrode CV modifiée par VO(IV)L

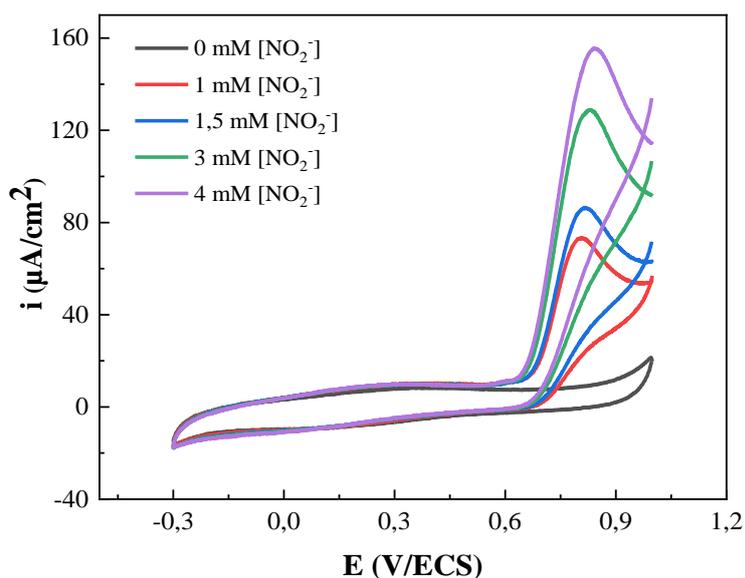
L'étude de l'oxydation électrocatalytique des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) a été effectué dans un milieu aqueux 0.1 M de KCl a pH = 3,2. L'enregistrement des voltammogrammes (Figure IV.17) a été réalisés en premier lieu sur une électrode de carbone vitreux (CV) non modifiée puis sur une électrode modifiée (CVM) par le complexe d'oxovanadium tétradentate sans et avec nitrites.



*Figure IV.17. Voltammogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage de 100 mV/s*

L'observation et la comparaison des réponses électrochimiques enregistrées nous montre la présence des pics d'oxydoréduction caractéristiques du couple du complexe d'oxovanadium VO(V)L/VO(IV)L d'intensité moyenne dans le cas de l'électrode modifiée (CVM) en absence des nitrites et un pic anodique intense en présence de 1 mM nitrites. L'observation des voltammogrammes d'électrode de carbone vitreux (CV) non modifiée montre un pic non significatif irréversible à un potentiel plus positif dû à l'oxydation directe des nitrites à 2 mM nitrites [13] et aucune réponse n'a été enregistrée en milieu zéro nitrite.

La valeur du pic d'oxydation anodique caractéristique du couple du complexe de vanadium V(V)/V(IV) de l'électrode modifiée enregistré en milieu exempt de nitrite est de  $7,97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Ce pic a augmenté jusqu'à  $10,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans le voltammogramme enregistré en milieu nitrite, ces deux pics sont aplatis en raison de la grande intensité du nouveau pic catalytique apparent à  $I_p = 74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $E_p = 800 \text{ mV}$ . Ce nouveau pic est attribué à l'électrooxydation de  $\text{NO}_2^-$  au nitrate  $\text{NO}_3^-$  [14]. L'allure du voltammogramme obtenu en présence des ions nitrites est typique d'un phénomène catalytique avec un mécanisme électrochimique (E) suivie d'une étape chimique (C). Pour mettre en évidence le pouvoir catalytique de cette électrode modifiée (CVM) par VO(IV)L, des tracés de voltampérométrie cyclique présentés en figure IV.18 ont été réalisés en présence des concentrations croissantes en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) dans le milieu aqueux contenant le chlorure de potassium (KCl) 0.1M comme sel de fond à pH 3.2.



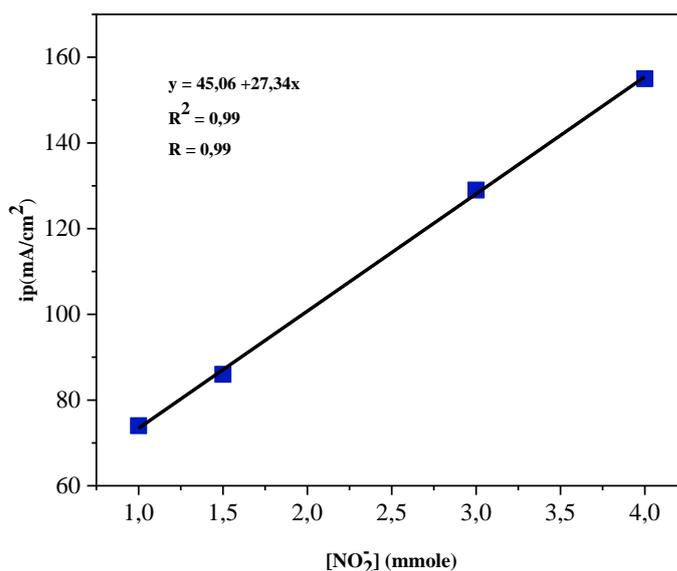
**Figure IV.18.** Oxydation des nitrites sur une électrode carbone vitreux modifiée (CVM) par le complexe VO(IV)L à des concentrations 1, 1.5, 3 et 4 mM à une vitesse de balayage de 100 m.

L'observation des tracés effectués en présence des concentrations de 1, 1.5, 3 et 4 mM de nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) montre qu'il y'avait des pics de courant intenses avec des valeurs croissantes en fonction de l'augmentation de la concentration du nitrite. Les valeurs des courants catalytiques enregistrés à ces concentrations de nitrites sont présentées dans le tableau IV.3 suivant :

**Tableau IV.3.** Potentiel et courant catalytique a différentes concentrations des nitrites.

[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mmol)	1	1.5	3	4
<b>Ip (µA/cm<sup>2</sup>)</b>	75	86	129	155
<b>Ep (mV)</b>	800	816	827	844

Le tracé des courants de pic ( $I_p$ ) en fonction de la concentration des ions nitrites en solution de chlorures de potassium (KCl) à pH=3.2 est présenté dans la figure IV.19 suivante :

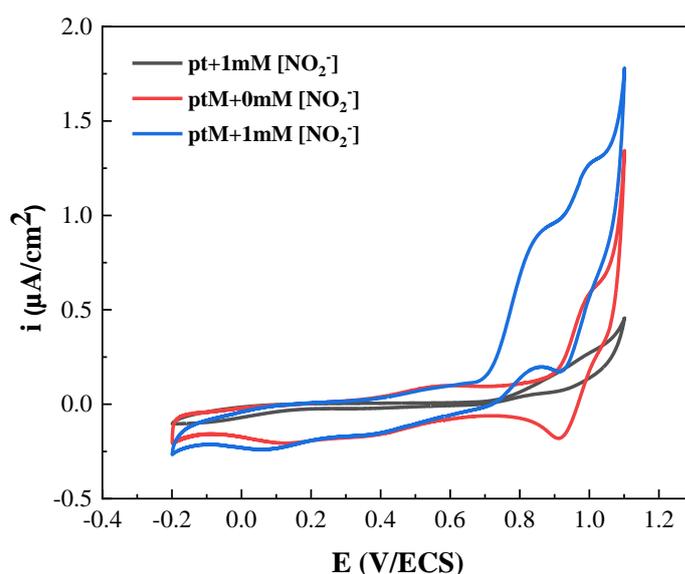


**Figure IV.19.** Tracé du courant de pic catalytique en fonction de  $[NO_2^-]$  pour CVM par  $VO(IV)L_2$ .

L'observation de ce tracé montre que les valeurs des courants de pics catalytiques augmentent au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des nitrites suivant une équation linéaire de pente 27.34 et ordonnée à l'origine à 45.06  $\mu A/cm^2$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0.99$ . Ceci est très encourageant et montre la sensibilité de cette électrode pour une éventuelle exploitation dans la détection des ions nitrites.

#### IV.4.2. Oxydation électrocatalytique des nitrites sur électrode Pt modifiée (PtM) par $VO(IV)L_2$

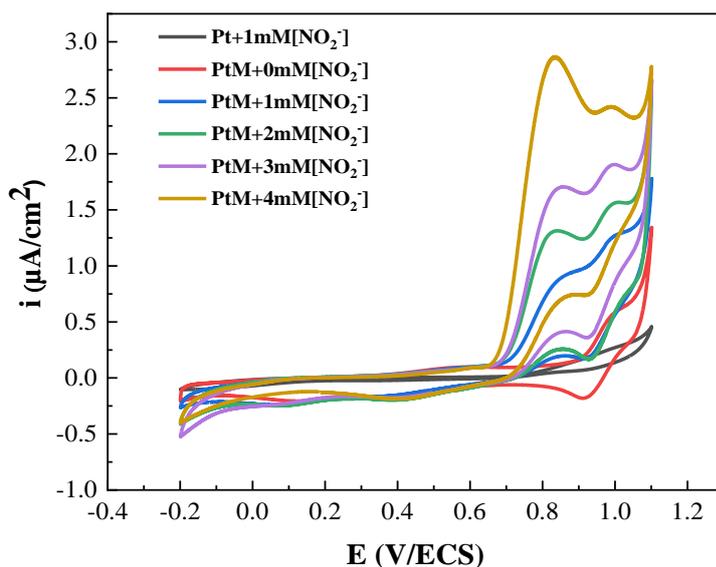
Pour ce qui concerne l'électrode de platine modifiée par le complexe  $VO(IV)L_2$  ; le comportement électrocatalytique vers l'oxydation des nitrites a été aussi étudié dans un milieu de KCl et pH =3,2. Les voltammogrammes tracés en présence et en absence des ions nitrites à une vitesse de balayage de 50 mV/s sont présentés dans la figure IV.20.



**Figure IV.20.** Voltammogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

L'observation de la superposition des voltammogrammes obtenu dans le cas du platine non modifié (Pt) en présence de 1 mmol nitrite, le platine modifié (PtM) avec 0 nitrite et celui du platine modifié (PtM) en présence de 1 mmol nitrite montre clairement l'apparition d'un nouveau pic catalytique dans ce dernier et son absence dans les autres courbes. Ceci montre que notre électrode a une activité catalytique pour oxyder les nitrites dans le milieu d'étude.

Les tracés des voltammogrammes de l'électrode de platine modifiée (PtM) en présence des ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) avec des concentrations croissantes en milieu aqueux contenant le chlorure de potassium (KCl) 0.1 M, comme sel de fond à pH 3.2 présenté en figure IV.20 illustrent qu'il y'avait toujours un courant de pic intense.



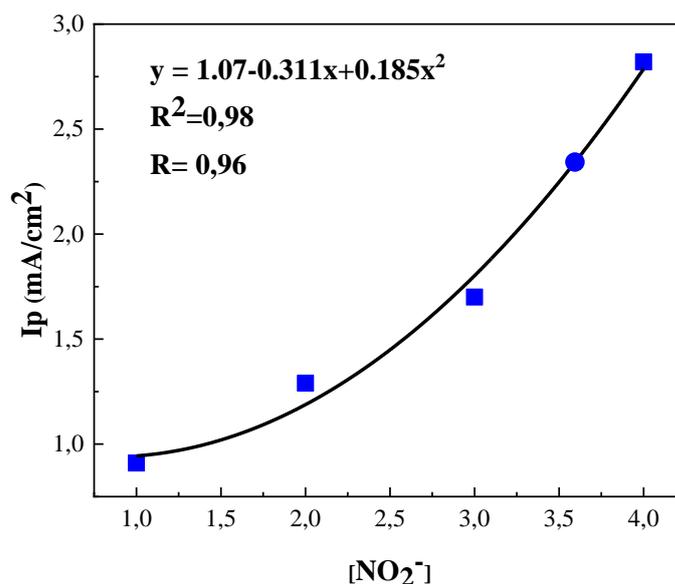
**Figure IV.21.** Oxydation des nitrites sur une électrode de platine modifiée (PtM) par le complexe  $VO(IV)L_2$  à des concentrations 1,2,3 et 4 mM à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

L’observation de ces voltammogrammes enregistrés à différentes concentrations permet de montrer qu’il y avait une activité catalytique intéressante du complexes  $VO(IV)L_2$  et selon l’allure des voltammogrammes, on pense que le système responsable de cette activité peut être le  $V(IV)/V(III)$ . Les valeurs des courants catalytiques enregistrés à des concentrations de nitrites de 1 à 4 mM sont présentées dans le tableau IV.4 suivant :

**Tableau IV.4.** Valeurs de  $I_p$  catalytique à différentes concentrations de  $[NO_2^-]$ .

$[NO_2^-]$ (mmole)	1	2	3	4
$I_p$ ( $\mu A/cm^2$ )	0,91	1,29	1,7	2,82
$E_p$ (mV/ECS)	845	835	850	835

Le tracé des valeurs de courant de pic ( $I_p$ ) catalytique en fonction de la concentration des nitrites est présenté dans la figure IV.21 suivante :



**Figure IV.22.** Tracé du courant catalytique  $I_p$  en fonction de  $[NO_2^-]$  pour PtM par  $VO(IV)L_2$ .

Ce tracé montre que les valeurs des courants des pics augmentent au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des nitrites dans la solution.

## IV.5. APPLICATION BIOLOGIQUE : L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE

L'activité antioxydante est considérée comme la capacité à piéger les radicaux libres par transfert d'un atome d'hydrogène ou d'un électron. Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer l'activité antioxydante dans le système biologique. Elles peuvent être classées en plusieurs groupes. Parmi ces techniques, on peut citer :

1. La méthode FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants), méthode basée sur la réduction de l'ion ferrique  $Fe^{3+}$  en ion ferreux  $Fe^{2+}$ .
2. La méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl).
3. La méthode de Piégeage de l'ABTS ((acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)).

Dans notre travail, on a utilisé la méthode du radical DPPH.

### IV.5.1. Les radicaux libres

Un radical libre se définit comme un atome ou une molécule possédant un électron ou plusieurs électrons non appariés ou célibataires dans la couche de valence ou orbitales externes [15] de durée de vie très courtes et d'une grande réactivité pour accepter ou céder l'électron ou les

électrons non appariés pour pouvoir atteindre un état stable [16]. Dans les systèmes biologiques, les radicaux libres sont répartis en deux types, des espèces réactives à l'azote (ERN) ou espèces réactives à l'oxygène (ERO) [17]. Les radicaux libres réagissent instantanément lorsqu'ils entrent en collision avec des autres radicaux ou avec une molécule neutre et peuvent engendrer des réactions en chaînes radicalaires [18-20].

#### **IV.5.2. Le stress oxydant**

Le stress oxydatif ( ou excès aux radicaux libres) se définit comme étant l'incapacité de l'organisme à neutraliser les radicaux libres produits lors du métabolisme au niveau des cellules et plus précisément dans le système biologique un déséquilibre se produisait entre la production et l'accumulation des espèces qui sont réactives à l'oxygène tels que le superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), et l'hydroxyle ( $\bullet OH$ ) dans les cellules et les tissus et la capacité de ce système à neutraliser ces produits réactifs. Ces espèces sont très oxydantes et peuvent endommager les protéines et les lipides au sein de l'organisme [21].

En fait, le stress oxydant dans les systèmes biologiques est considéré comme le résultat d'un mal fonctionnement profond de la chaîne métabolique. Le stress oxydatif peut être considéré la cause principale de certaines maladies comme les cancers et les maladies auto-immunitaires et un facteur déclencheur des maladies liées au vieillissement comme l'Alzheimer, la stérilité masculine et les rhumatismes, il peut aussi être le résultat de certaines maladies telles que le diabète et l'insuffisance rénale [20].

#### **IV.5.3. Les antioxydants**

Les composés antioxydants peuvent intervenir dans les systèmes biologiques de différentes façons et agir comme des agents préventifs retardataires contre l'oxydation soit par la protection des lipides qui sont souvent ciblés par les déclencheurs de l'oxydation ou bien agir comme briseurs de la chaîne de propagation des espèces réactives à l'oxygène (ERO) [22] ou d'une autre manière piéger le radical responsable de la réaction radicalaire, neutraliser le superoxyde pour empêcher la formation de peroxyde d'hydrogène et terminer la propagation de la réaction radicalaire initiée. Il existe plusieurs types d'antioxydants naturels ou synthétiques capables de piéger les radicaux et abaisser le stress oxydant.

Les antioxydants naturels avec des systèmes de défenses développés peuvent intervenir dans les différentes étapes d'oxydation par inhibition, neutralisation ou piégeage des radicaux libres et régulation de la production de ces derniers [23,24]. L'importance des antioxydants trouvés

naturellement dans le corps et leurs efficacités dans la régulation et l'élimination du stress oxydant est une question de relation directe avec la santé de l'être humain, une défaillance dans le fonctionnement de ces antioxydants provoque des maladies, et malheureusement les systèmes naturels de défense contre les radicaux libres diminue avec l'âge [25,26].

C'est pour cette raison, qui est une des autres, que la recherche des antioxydants efficaces naturels ou synthétiques est en continuelle développements que ce soit pour un effet synergétique cofacteurs des systèmes naturels ou bien pour une éventuelle exploitation en préservation dans les différents secteurs industriels agroalimentaires ou pharmaceutiques. Les composés base de Schiff et ses complexes des métaux de transition avec ses caractéristiques chélatantes intéressantes sont des molécules de choix pour abaisser le stress oxydatif causé par les radicaux libres et la littérature est riche en matière de structures des ligand base de Schiff et complexes étudiées et discutées dans ce sens [27].

#### **IV.5.4. Etude de pouvoir antioxydant**

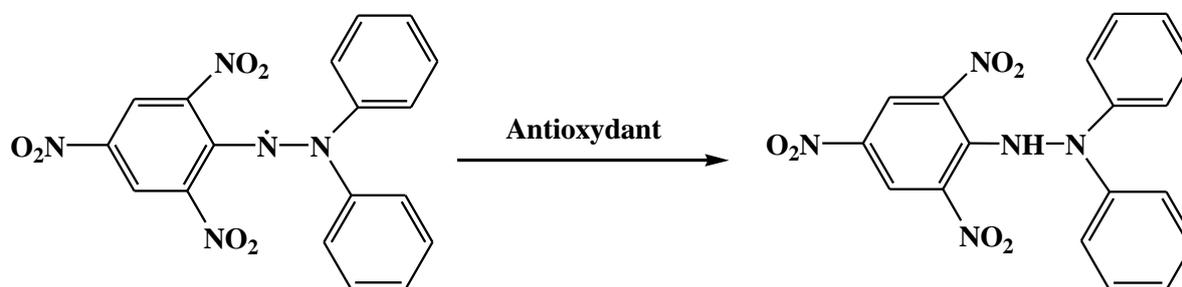
Comme s'est cité auparavant le pouvoir antioxydant d'un composé est sa capacité à piéger les radicaux libres. La plupart des techniques et des tests d'évaluation du pouvoir antioxydant sont basées sur la réduction de l'ion radicalaire. Le pouvoir antioxydant est évalué par ce qui est connu par le pourcentage d'inhibition des radicaux libres par cet antioxydant et aussi par la quantité de l'antioxydant nécessaire pour le piégeage à 50 % du radical libre ou ce qu'on entend par IC<sub>50</sub>. Dans cette partie de ce chapitre, le pouvoir antioxydant de nos composés synthésisés, le ligand tétradentate et les quatre complexes VO(IV)L, VO(IV)L<sub>2</sub>, Fe(II)L et Fe(II)L<sub>2</sub> a été estimé par le test DPPH.

##### **IV.5.4.1. Méthode du radical libre DPPH•**

###### **a) Principe du test DPPH**

La détermination du pouvoir antioxydant par la méthode du radical libre DPPH est parmi les premières méthodes utilisées pour étudier l'activité de plusieurs composés. Ce radical est doté d'un électron non apparié sur un atome d'azote au centre de la molécule. Cette délocalisation de l'électron non apparié favorise la stabilité du radicale et empêche la formation de dimères [28]. Cette méthode repose principalement sur la réduction du radical 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl en composé neutre le 2,2 diphényl-1-picrylhydrazine. Le DPPH ou Le 2,2-diphényl- 1-picrylhydrazyle est un radical libre stable de couleur violette. Cette forme radicalaire absorbe à 517 nm. La réduction du radical peut être suivi par la diminution de

l'absorbance a cette valeur de longueur d'onde. En présence d'un composé antioxydant (AH), le DPPH vas être réduit selon :  $DPPH^* + AH \rightarrow DPPH - H + A^*$  et l'absorption vas disparaître [29] comme il est montré en schéma IV.1. Le mécanisme de réaction du DPPH avec un anti oxydant peut-être selon un transfert d'électron, un transfert d'atome d'hydrogène ou les deux à la fois [30].



*Schéma IV.1. Réduction du DPPH• en DPPH.*

#### **b) Mode opératoire calcul de l'activité antioxydante**

L'activité antioxydante de nos composés a été déterminé selon le Protocole [31,32] suivant : La solution du DPPH est préparée par solubilisation de la quantité de DPPH nécessaire (4 mg) dans 100 ml du méthanol et protégée de la lumière. Par la suite différentes concentrations de solution de méthanoliques contenant les composés objets étude ont été préparées. Lors du test un volume de 0.5 ml de la solution de DPPH est mélangé avec un volume de 1.5 ml de la solution contenant le complexe. Le mélange est laissé à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 30 min. Enfin, la diminution de l'absorbance est mesurée à 517 nm et le résultat est exprimé en pourcentage d'inhibition calculé par la formule suivante ;

$$\% \text{ d'Inhibition} = \frac{A_c - A_t}{A_c} * 100$$

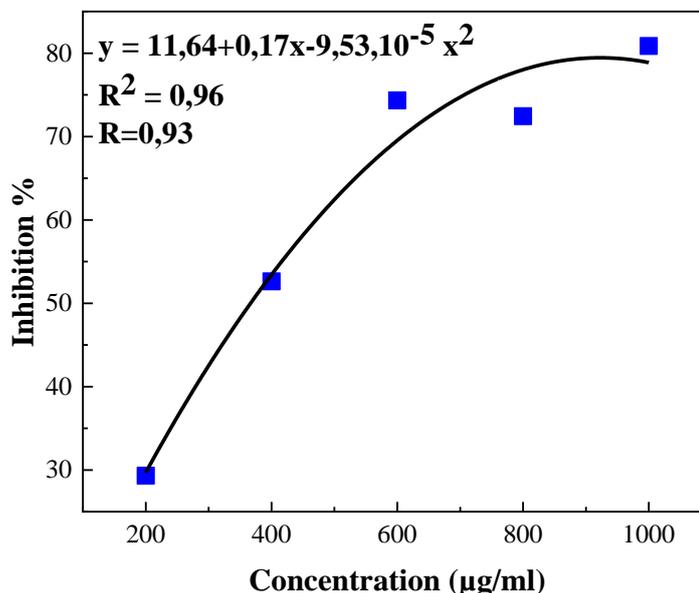
**Ac** : absorbance du control,

**At** : absorbance de test – absorbance du blanc.

Notons que le control est une solution méthanoïque de DPPH, le test contient le composé et le DPPH et le blanc est une solution du composé dans le méthanol. La concentration qui montre une inhibition de 50 % de DPPH (IC<sub>50</sub>) est déterminée graphiquement des courbes de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration des composés complexes ou ligand.

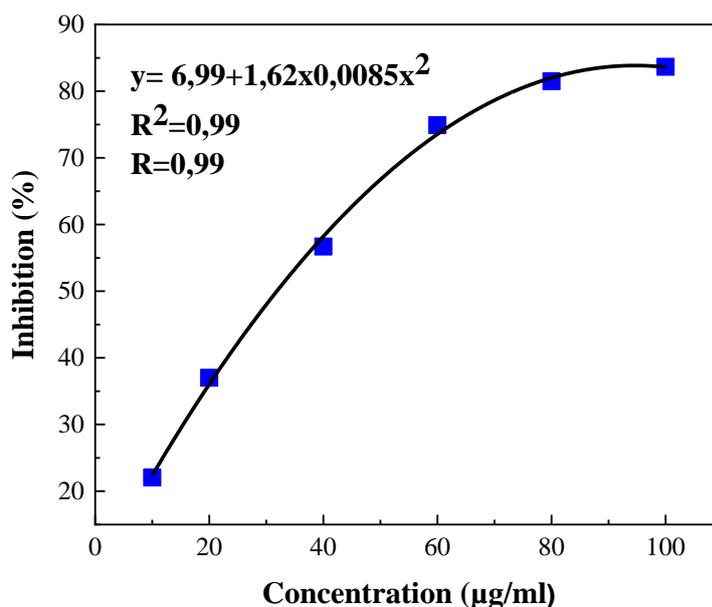
**IV.5.4.2. Résultats de l'étude du pouvoir antioxydant des composées H<sub>2</sub>L, VO(IV)L, Fe(II)L**

En ce qui concerne le ligand tétradentate et selon la courbe de la figure IV.23, nous avons obtenu une première activité antioxydante avec un pourcentage de 29 % à 200 µg/ml et un pourcentage maximum de 80 % à 1000 µg/ml alors qu'un pourcentage de 50 % est à 337 µg/ml.



*Figure IV.23. Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration du ligand H<sub>2</sub>L.*

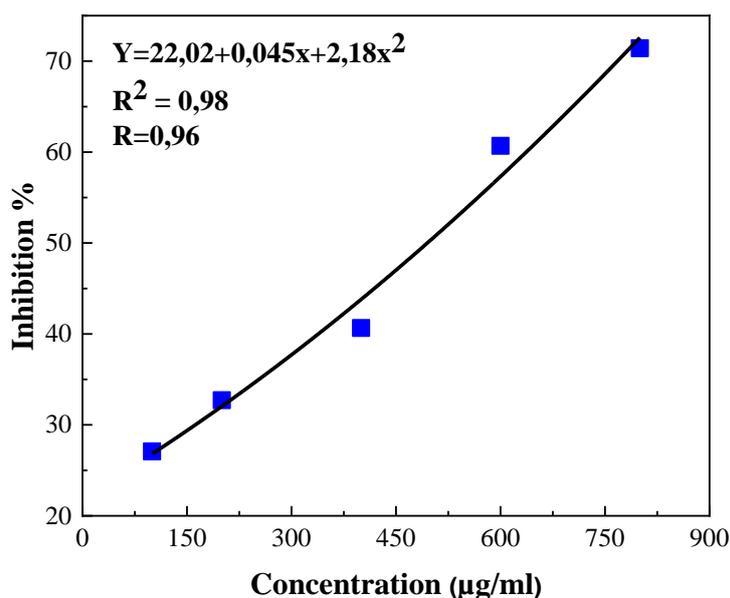
Pour le complexe d'oxo vanadium VO(IV)L, les pourcentages d'inhibition calculés à des concentrations différentes est présenté dans la figure IV.24 suivante :



**Figure IV.24.** Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de VO(IV)L.

Cette courbe révèle que le complexe VO(IV)L commence à montrer un pouvoir antioxydant de 22 % à une concentration de 10 µg/ml, un abattement de 50 % à 31,8 µg/ml et un pourcentage maximum de 84% obtenu à 100 µg/ml.

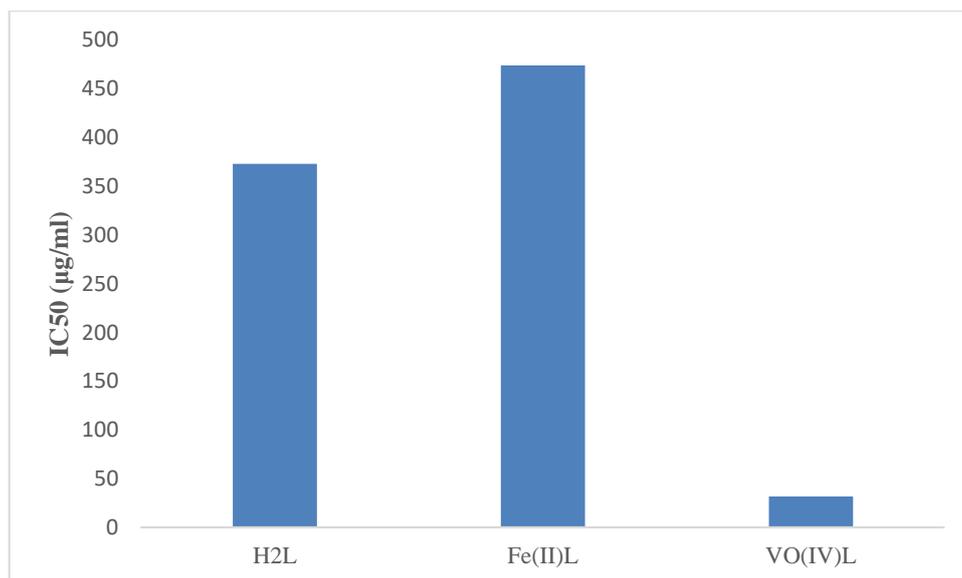
En ce qui concerne le complexe Fe(II)L, les pourcentages d'inhibition obtenus sont tracés dans la figure IV.25, la courbe indique un pourcentage d'activité anti oxydante de 27 % à une concentration du complexe de 100 µg/ml, 50 % à 473 µg/ml et un pouvoir antioxydant maximal de 71% à 800 µg/ml.



**Figure IV.25.** Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration du complexe Fe(II)L.

Les valeurs des pourcentages d'inhibition du ligands tétradentate et les complexes correspondant VO(IV)L et Fe(II)L augmentent avec l'augmentation de la concentration. Selon les résultats, le complexe VO(IV)L présente une meilleure activité en comparaison du complexe de Fe(II)L et même supérieur à celle du ligand qui possède une fonction phénolate en libérant les protons. Ce comportement a été observé pour des complexes base de Schiff de Cu (II), Co(II), Ni(II) et Zn (II) [33]. Ceci peut être expliqué par la supposition que le mécanisme de réduction du DPPH est basé sur un transfert d'électron.

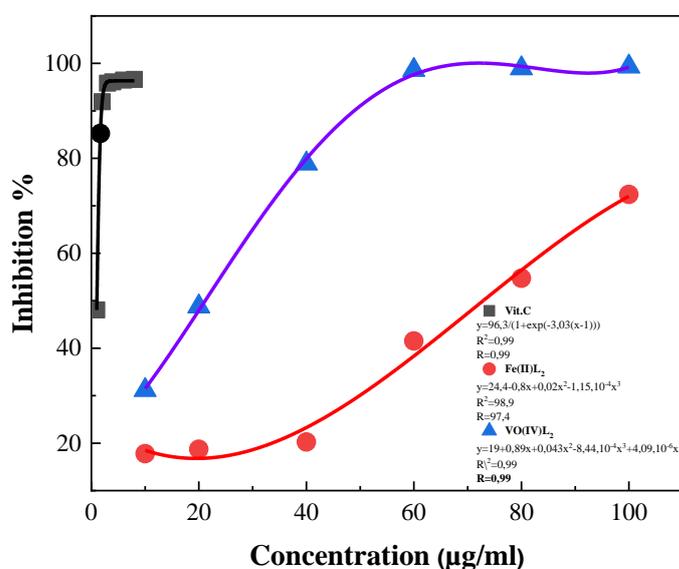
La figure IV.26 suivante présente les valeurs des IC<sub>50</sub> en µg/ml pour ces trois composés. L'IC<sub>50</sub> est inversement proportionnelle à la concentration c'est à dire l'activité antioxydante est avantageuse pour des valeurs de IC<sub>50</sub> faibles. Il est à remarquer que ces composés présentent une activité antioxydante faible en comparaison avec des composés similaires cités dans la littérature [34]. La valeur de IC<sub>50</sub> du ligand H<sub>2</sub>L est de l'ordre de 373 µg/ml et celles des complexes Fe(II)L et VO(IV)L sont 473,6 et 31.8 µg/ml respectivement.



**Figure IV.26.** Valeurs IC<sub>50</sub> des composés H<sub>2</sub>L, Fe(II)L et VO(IV)L.

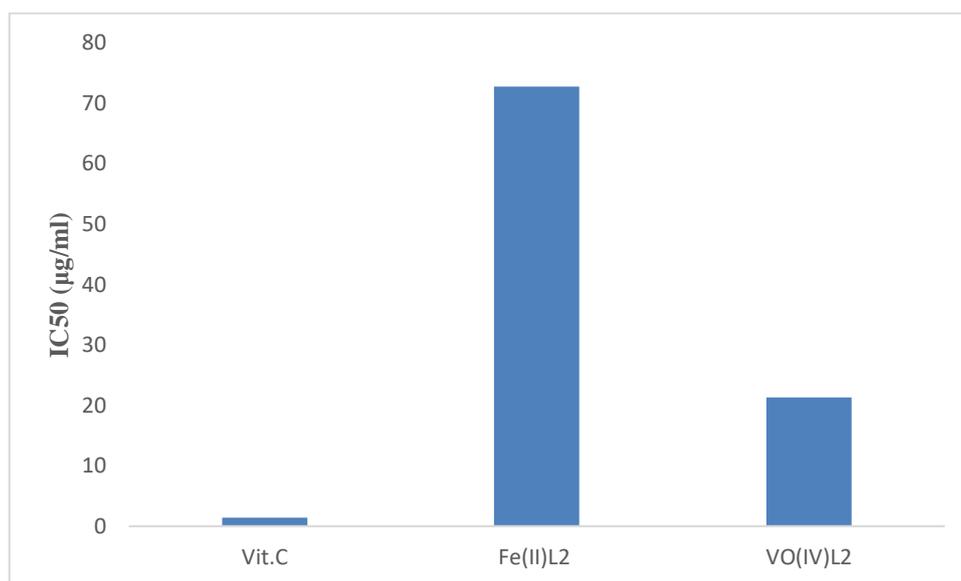
**IV.5.4.3. Résultats de l'étude du pouvoir antioxydant des complexes VO(IV)L<sub>2</sub> et Fe(II)L<sub>2</sub>**

L'activité antioxydante des complexes de fer et d'oxovanadium obtenus à partir du ligand bidenté a été déterminé selon le même protocole que les autres composés. Les courbes des valeurs du pourcentage d'inhibition obtenus par rapport à la concentration des complexes en µg/ml et celle de la référence utilisée qui est la vitamine C sont présentées dans la figure suivante (figure IV.27).



**Figure IV.27.** Pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de Vit.C, Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub>

L'observation des courbes de l'activité antioxydante en fonction de la concentration montre que le complexe VO(IV)L<sub>2</sub> présente un pourcentage d'inhibition de 31% à une concentration 9.85 µg/ml, 50 % pour une concentration de 21,3 µg/ml et une valeur importante de 98 % a été obtenue pour une concentration de 60 µg/ml. Alors que le complexe Fe(II)L<sub>2</sub> exhibe une activité de 17 % à une concentration de 9,95 µg/ml, 50 % à 72,7 µg/ml de concentration et un maximum du pouvoir inhibiteur de 72% a été abouti à 100 µg/ml. Il est à préciser que la vitamine C reste un très puissant antioxydant à une faible concentration de l'ordre de 1 µg/ml. Les valeurs des IC<sub>50</sub> obtenues pour ces deux complexes sont présentés dans la figure IV.28.



**Figure IV.28.** Valeurs IC<sub>50</sub> des composés Vit. C, Fe(II)L<sub>2</sub> et VO(IV)L<sub>2</sub>.

Le graphique en bâtons précédent montre que le complexe d'oxovanadium VO(IV)L<sub>2</sub> présente une bonne activité antioxydante avec IC<sub>50</sub> de 21,3 µg/ml en comparaison avec le complexe de Fe(II)L<sub>2</sub> qui marque une IC<sub>50</sub> de 72.73 µg/ml. On observe que le complexe d'oxovanadium est toujours le meilleur inhibiteur par rapport à celui du fer et le complexe issu du ligand bidenté est plus actif que celui issu du ligand tétradentate. Ce résultat nous laisse à conclure que la meilleure inhibition est liée à la présence de V=O.

## **IV.6. CONCLUSION**

Comme conclusions de ce chapitre :

- Les complexes d'oxovanadium VO(IV)L et VO(IV)L<sub>2</sub> montrent une intéressante activité électro catalytique vis-à-vis de l'oxydation des nitrites en milieux aqueux sur des électrodes de carbone vitreux et de platine préalablement modifiées par électropolymérisation de ces complexes en favorisant une catalyse hétérogène.
- L'étude cinétique par les tracés des courants des pics catalytiques enregistrés a des concentrations de nitrites croissantes ont montré que l'intensité des courants enregistrés augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration des ions nitres présents dans la solution.
- Cette variation est linéaire pour l'électrode modifiée par le complexe VO(IV)L avec un coefficient de détermination R<sup>2</sup> de 0.99.
- L'activité antioxydante de nos composés complexes base de Schiff issus d'un ligand bidenté et un ligand tétradenté a été déterminée par le test de 2,2-diphényl- 1-picrylhydrazyle (DPPH).
- Les complexes de vanadium montrent une bonne activité par rapport aux complexes de fer.
- La meilleure valeur de IC<sub>50</sub> égale à 21,3 µg/ml est celle du complexe VO(IV)L<sub>2</sub>. Alors que la valeur modérée de 473,6 µg/ml a été obtenue dans le cas du complexe Fe(II)L.

**Références bibliographiques**

- [1] A. Merz, *Topics in Current Chemistry* **1990**, 152.
- [2] A. Ourari, D. Aggoun, L. Ouahab, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 446, 190–198.
- [3] F. Bedioui, Y. Bouhlier, *Electrochimica Acta* **1993**, 38, 2485–2491.
- [4] F. Bedioui, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *Accounts of Chemical Research*. **1995**, 28, 30–36.
- [5] M. Vilas-Boas, C. Freire, B. de Castro, A. R. Hillman, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 8533–8540.
- [6] M. Q. Mohammed, H. K. Ismail, H. F. Alesary, S. Barton, *Chemical Papers* **2022**, 76, 715–729.
- [7] S. N. Rao, D. D. Mishra, R. C. Maurya, N. Nageswara Rao, *Polyhedron* **1997**, 16, 1825–1829.
- [8] B. Dadpou, D. Nematollahi, M. Sharafi-Kolkeshvandi, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 253, 127–135.
- [9] A. Hasnaoui, R. Idouhli, A. Nayad, H. Ouahine, M.-E. Khadiri, A. Abouelfida, L. Elfirdoussi, M. Ait Ali, *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, 119, 108134.
- [10] H. P. Til, H. E. Falke, C. F. Kuper, M. I. Willems, *Food and Chemical Toxicology* **1988**, 26, 851–859.
- [11] Q.-H. Wang, L.-J. Yu, Y. Liu, L. Lin, R. Lu, J. Zhu, L. He, Z.-L. Lu, *Talanta* **2017**, 165, 709–720.
- [12] N. Ndebele, T. Nyokong, *Electrocatalysis* **2022**, 13, 663–674.
- [13] M. A. Kamyabi, F. Aghajanloo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 614, 157–165.
- [14] F. Armijo, M. C. Goya, M. Reina, M. J. Canales, M. C. Arévalo, M. J. Aguirre, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 268, 148–154.
- [15] A. Phaniendra, D. B. Jestadi, L. Periyasamy, *Indian Journal of Clinical Biochemistry* **2015**, 30, 11–26.
- [16] A. M. Pisoschi, A. Pop, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2015**, 97, 55–74.
- [17] C. Migdal, M. Serres, *Médecine/Sciences (Paris)* **2011**, 27, 405–412.
- [18] E.-H. Sebbar, I. Naji, I. El Mezgueldi, M. Choukri, *Actualités Pharmaceutiques* **2023**, 62, 36–37.

- [19] J. Pincemail, K. Bonjean, K. Cayeux, J.-O. Defraigne, *Nutrition Clinique et Métabolisme* **2002**, *16*, 233–239.
- [20] A. Favier, *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2006**, *64*, 390–396.
- [21] J. Goudable, A. Favier, *Nutrition Clinique et Métabolisme* **1997**, *11*, 115–120.
- [22] M. Laguerre, L. Javier López-Giraldo, J. Lecomte, M. Pina, P. Villeneuve, *OCL* **2007**, *14*, 278–292.
- [23] M. Sardarodiyani, A. Mohamadi Sani, *Nutrition & Food Science* **2016**, *46*, 363–373.
- [24] I. Kusumawati, G. Indrayanto, in *Studies in Natural Products Chemistry* (Ed.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, **2013**, pp. 485–505.
- [25] N. F. Santos-Sánchez, R. Salas-Coronado, C. Villanueva-Cañongo, B. Hernández-Carlos, N. F. Santos-Sánchez, R. Salas-Coronado, C. Villanueva-Cañongo, B. Hernández-Carlos, in *Antioxidants*, IntechOpen, **2019**.
- [26] B. T. Tung, E. Rodríguez-Bies, M. Ballesteros-Simarro, V. Motilva, P. Navas, G. López-Lluch, *The Journals of Gerontology: Series A* **2014**, *69*, 398–409.
- [27] I. Kostova, L. Saso, *Current Medicinal Chemistry* **2013**, *20*, 4609–4632.
- [28] C. Popovici, I. Saykova, B. Tylkowski, *Revue de Génie Industriel* **2009**, *4*, 25–39.
- [29] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, *LWT - Food Science and Technology* **1995**, *28*, 25–30.
- [30] N. Liang, D. Kitts, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2014**, *19*, 19180–19208.
- [31] M. S. Blois, *Nature* **1958**, *181*, 1199–1200.
- [32] V. Rajkumar, G. Guha, R. Ashok Kumar, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* **2011**, *2011*, 697986.
- [33] I. P. Ejidike, P. A. Ajibade, *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2015**, *2015*, e890734.
- [34] S. Tiwari, K. Pandeya, A. Tiwari, S. Ali, *International journal of nutrition and metabolism* **2012**.

***CONCLUSION  
GENERALE***

---

## **CONCLUSION GENERALE**

Les complexes des métaux de transitions base de Schiff sont des composés qui ont leurs places en chimie de coordination. Avec leurs structures géométriques, l'ion métallique est encapsulé au centre de la sphère de coordination ce qui confère une stabilité du degré d'oxydation du métal et une stabilité thermique du complexe entier. Ceci les rend des composés de choix dans les réactions catalytiques sélectives.

Rappelant que le but essentiel de ce travail avait la synthèse de nouveaux complexes base de Schiff, la caractérisation par les différentes méthodes physico-chimiques conventionnelles et leurs applications en électro-catalyse des réactions et autres.

En première partie de ce manuscrit, nous avons présenté un aspect théorique sur les bases de Schiff, ses complexes des métaux de transition en focalisant sur ceux du fer et d'oxovanadium avec des ligands tétra et bidentés. Des structures exemples ont été cités en illustrant leurs applications en différents domaines et en donnant quelques résultats expérimentaux d'efficacité de ces composés en catalyse, en électrocatalyse et en pouvoir anti oxydant.

Dans la partie expérimentale nous avons synthétisé des complexes de fer(II) et d'oxovanadium(IV) à partir d'un ligand tétradentate symétrique avec un pont éthylène diamine et comprenant une dérivé d'aniline et à partir d'un ligand bidenté avec du brome en extrémité. Des rendements satisfaisants avoisinants 40 et 60% ont été obtenus pour le complexe d'oxovanadium et le complexe de fer tétradentate. Les analyses élémentaires des complexes tétradentate sont en bon accord avec une structure avec un quotient molaire métal / base de Schiff 1 : 1 confirmant la structure des composés.

Les analyses spectroscopie ont illustré les différentes transitions électroniques existants par l'UV-visible, la spectroscopie infrarouge analyse les différentes fonctions que présentes les quatre composés et a montré l'effet de la coordination sur le positionnement des pics d'absorption des liaisons. La spectroscopie de masse nous à permet de montrer les fragmentations que subit les complexes lors de cette analyse.

La caractérisation thermique de nos composés par l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et différentielle (ATD) a montré les différentes étapes de perte de masse. L'étude de la cinétique de décomposition des complexes par la méthode de Kissinger nous a permis de calculer l'énergie d'activation dans toutes les étapes de décomposition.

Le comportement électrochimique des complexes étudié par voltammétrie cyclique dans différents solvants nous a révélé la cinétique des systèmes d'oxydoréduction existant et l'effet du solvant sur les paramètres électrochimiques principalement potentiel et courant caractéristiques d'oxydation et de réduction sous différentes vitesses de balayage.

Nous avons aussi effectué une électropolymérisation des complexes d'oxovanadium bi et tétradenté pour élaborer des électrodes modifiées et une étude électrochimique sur ces électrodes a été réalisée à des vitesses de balayage variables par voltammétrie cyclique. Une oxydation électrocatalytique des nitrites en nitrates a été effectuée sur ces électrodes. Les résultats sont encourageants et prometteurs d'utiliser ces électrodes comme capteur électrochimique de détection des nitrites en milieux aqueux. L'activité antioxydante des complexes été évaluée montrant aussi leurs pouvoir de piéger les radicaux libres.

Enfin, les perspectives envisagées après ce travail sont les suivantes :

- Synthétiser des complexes des métaux de transitions avec d'autres structures de ligands base de Schiff par d'autres méthodes de synthèse comme la microonde pour améliorer les rendements de synthèse.
- Améliorations et élaboration des électrodes modifiées avec des complexes bases de Schiff contenant des dérivées électropolymérisables.
- Application des électrodes modifiées par les complexes base de Schiff dans la détections et l'électrocatalyse sélective des réaction d'oxydation ou de réduction.

# ***ANNEXE***

## ANNEXE : METHODES D'ANALYSE ET DISPOSITIF

### EXPERIMENTAL

Actuellement, acquérir des compétences consistantes dans les différentes méthodes d'analyse physico-chimique utilisées dans les laboratoires d'analyse est indispensable pour les chercheurs. Ces méthodes d'analyse ont pour objectif la détermination de la structure des composées, ainsi que la vérification de la pureté de ces nouveaux composés synthétisés.

Dans ce travail, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'azote. Les réactifs et les produits de départ ont été achetés et utilisés tels que reçus du manufacturier ou avec purification selon des procédures standards. Des solvants tels que le dichlorométhane (DCM), le méthanol (MeOH), l'acétonitrile (ACN), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) de qualité analytique ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Ci-après, on va parler sur la partie expérimentale en faisant une description générale sur les méthodes d'analyse expérimentales utilisées pour la caractérisation des composés synthétisés. Généralement, les techniques spécifiques meilleures à la caractérisation de nos échantillons sont les méthodes chromatographiques, spectroscopiques et électrochimiques et qui sont :

#### ***1. Chromatographie sur couche mince (CCM)***

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'identification et de séparation d'un mélange utilisée pour contrôler la pureté des composés lors de la synthèse organique. Le control et la séparation se réalise par le dépôt d'une petite quantité du mélange à analyser sur la phase stationnaire et mesurer la distance parcourue par les molécules entraînées par l'éluant le long de cette phase. La vitesse d'entraînement dépend de l'affinité des molécules vis-à-vis de la phase stationnaire. On appelle facteur de rétention  $R_f$ , le quotient de la distance parcourue par la tâche d'un composé à la distance parcourue par le front de l'éluant.

- ❖ *Les CCM sont effectuées au moyen de couches minces (0.2 mm d'épaisseur) avec gel de silice (indicateur de fluorescence) sur aluminium. Après élution dans le solvant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm).*

## **2. La conductimétrie**

La conductimétrie est une technique qualitative permet de mesurer la conductance électrique  $G$  d'une solution comprise entre deux plaques identiques, parallèles et séparées par une distance  $l$  dans une cellule conductimétrique.

- ❖ *Le conductimètre utilisé dans les mesures est de type Conductivity Meter MeterLab CDM-210. La conductivité des solutions étudié est mesurée dans un volume de 3 ml à température enregistrée. Cette conductivité, notée  $\delta$  et exprimée en siemens par mètre ( $S.m^{-1}$ ).*

## **3. La température de fusion**

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide.

- ❖ *Les températures de fusion des composés synthétisé étaient mesurées à l'aide d'un banc de Kofler Heizbank-7270, appareil constitué d'une plaque métallique chauffante d'un gradient de température allant de 40 à 250 °C. Le dépôt et l'entraînement de l'échantillon sur la plaque permet l'estimation de la température de fusion de la substance à analyser.*

## **4. Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire a pour objectif de déterminer le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote contenus dans une molécule d'un composé.

- ❖ *La microanalyse (CHN) des structures synthétisées a été effectuée sur un analyseur Euro EA3000 CHNS-O.*

## **5. Spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative et qualitative basée sur l'absorption des radiations par les molécules dans un domaine de longueur d'onde de 800 à 10 nm.

- ❖ *Les spectres d'absorption électroniques UV-Visibles ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam Uv-300 muni des cellules en quartz, en utilisant le DMSO et le DMF comme solvants.*

## **6. Spectroscopie d'infrarouge IR**

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les groupements fonctionnels existants dans une molécule. Elle est basée sur l'absorption des ondes électromagnétiques par une molécule. Le domaine de rayonnement infrarouge s'étend de 0,8 à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est divisé en trois catégories, le proche infrarouge (de 0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$ ), le moyen infrarouge (de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ) et le lointain infrarouge (de 25 à 1000  $\mu\text{m}$ ). Le domaine de l'infrarouge utilisé sur les spectres habituels se situe entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des énergies situées autour de 30  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules.

- ❖ *Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un Perkin-Elmer 1000 spectrophotomètre.*

## **7. Spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse qui permet l'identification des composés par la détermination des masses moléculaires. Cette méthode est basée la mesure de la masse des ions fragmenté formés à partir de la molécule neutre dans une chambre d'ionisation sous l'effet d'un faisceau d'électrons, de proton ou de rayonnement lazer. Le spectromètre résultant présente l'intensité des pics des fragments en fonction du rapport  $m/z$  des ions formés.

- ❖ *Les analyses par spectroscopie de masse ont été effectuées sur un appareil Bruker APEX-2.*

## **8. Caractérisation thermique par ATG et ATD**

L'objectif des analyses thermiques est de mettre en évidence les changements structuraux affectant un matériau soumis à une augmentation graduelle de température sous une atmosphère contrôlée ou non. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet la mesure des changements de masse d'un échantillon en fonction du temps et de température. Elle

détermine, le taux d'humidité, la stabilité thermique etc. L'analyse thermogravimétrique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon ( $T_e$ ) et une référence ( $T_r$ ) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps et de la température, lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température programmée.

- ❖ *Les mesures thermiques ATG et ATD ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique de type TGA Q500 et un appareil Sétaram. Le chauffage a été exécuté sous atmosphère d'azote avec un débit de 60 millilitres  $\text{min}^{-1}$  dans une gamme de température de 20 à 950 °C et à différentes vitesses de chauffe, 5, 10, 15 et 20 °C  $\text{min}^{-1}$ .*

### **9. Méthode d'étude électrochimique (La voltammétrie cyclique)**

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique transitoire qui consiste à relever les variations du courant lorsqu'une électrode stationnaire est soumise à un balayage linéaire de potentiel par rapport à une électrode de référence, lors d'une microélectrolyse d'une espèce électroactive en solution. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes rédox étudiés, et déceler les différentes étapes et mécanismes réactionnels associées à un transfert de charge à l'électrode.

- ❖ *L'enregistrement des voltammogrammes a été réalisé par les appareils suivant : un potentiostat/galvanostat de type voltalab 40 (PGZ-301) muni d'un logiciel Voltmaster 4, un potentiostat/galvanosta de sp-300 muni d'un logiciel EC-lab. La cellule de mesure est surmontée de trois électrodes : Electrode de travail de carbone vitreux ou un disque de platine. L'électrode a été bien polie et décapée par la pâte diamantée et rincé avec l'acétone avant chaque mesure. Electrode de référence à Calomel saturé (ECS). Electrode auxiliaire en fil de platine. Les mesures ont été réalisées dans des solutions contenant le complexe à étudier avec une concentration de  $10^{-3}$  M et un sel support TBAP ou  $\text{LiClO}_4$  de concentration 0,1M sous atmosphère inerte d'azote dans toutes les mesures effectuées dans des solvants organiques.*

## Abstract

---

This work is devoted to the synthesis of new iron(II) and oxovanadium(IV) complexes prepared with bidentate and symmetric tetradentate Schiff base ligands. The characterisation of these compounds has been carried out by mean of spectral methods such as UV-Vis., IR, elemental analysis and mass spectroscopy. Thermal analysis and kinetic decomposition study are performed with GTA and DTG. Electrochemical study in different solvents is accomplished by cyclic voltammetry. Modified glassy carbon and platinum electrodes were elaborated by electropolymerisation of complexes. These electrodes showed an activity in heterogeneous electrocatalysis in case of nitrite oxidation. The antioxidant activity of complexes is investigated by DPPH test.

**Keywords :** Schiff base ; Metal complexes ; Thermal analysis ; Modified electrode ; Cyclic voltammetry ; Electrocatalysis ; DPPH.

## Résumé

---

Le présent travail est consacré à la synthèse de nouveaux complexes de fer(II) et d'oxovanadium(IV) préparés à partir des ligands base de Schiff bidentée et tétradentate symétrique. La caractérisation de ces composés a été effectuée par les méthodes spectroscopiques telles que l'UV-Vis., l'IR, l'analyse élémentaire et la spectroscopie de masse. L'analyse thermique et l'étude de cinétique de décomposition ont été réalisées par l'ATG et l'ATD. L'étude électrochimique dans différents solvants a été réalisée par voltammétrie cyclique. Des électrodes de carbone vitreux et platine modifiées ont été élaborées par électropolymérisation des complexes. Ces électrodes ont montré une activité en électro-catalyse hétérogène dans le cas de l'oxydation des nitrites. L'activité antioxydante a été étudiée par le test DPPH.

Mots clés : Base de Schiff ; Complexes métalliques ; Analyse thermique ; Electrode modifiée ; Voltammétrie cyclique ; Electro-catalyse ; DPPH.

## المخلص

---

هذا العمل مخصص لتحضير معقدات جديدة من الحديد (II) والاكسوفاناديوم (IV) باستخدام قواعد شيف رباعية وثنائية الأسنان. تم تحليل هذه المركبات باستعمال الطرق الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الكتلة والتحليل العنصري. اجراء التحليل الحراري ودراسة حركية التحلل تم عن طريق التحليل الحراري الوزني والتمايزي. الدراسة الكهروكيميائية في عدة مذيبات تمت بواسطة الفولتاميتيرية الحلقية. تم تعديل أقطاب الكربون الزجاجي والبلاتين عن طريق البلمرة الكهربائية للمعقدات. أظهرت هذه الأقطاب نشاطاً في التحفيز الكهربائي غير المتجانس في حالة أكسدة النترت. تمت دراسة نشاط مضادات الأكسدة بواسطة اختبار DPPH.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف ; معقدات المعادن ; التحليل الحراري ; قطب معدل ; الفولتاميتيرية الحلقية ; التحفيز الكهربائي ; DPPH.